SEP 19 1936

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

177. BAND HEFT 1 AUGUST 1936

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

phyth. Chem. (A)

Inhalt.

Seite

Karl Wirtz und *K. F. Bonhoeffer*, Über die Loslösung von Protonen aus molekularem Wasserstoff mit Hilfe von Hydroxylionen. (Eingegangen am 11. 6. 36) 1

Ernst Jänecke, Löslichkeit und Entmischungserscheinungen von Ammonphosphaten bei höheren Temperaturen. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 4. 6. 36) 7

R. Luther und *R. Hoffmann*, Das Verhalten von Chlordioxyd, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff, im Dunkeln und im Licht. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 6. 36) 17

A. J. Rutgers und *J. Th. G. Overbeek*, Elektrophoresegeschwindigkeit und elektrische Leitfähigkeit bei hydrophoben Kolloiden. (Eingegangen am 2. 6. 36) 29

A. Stern, *H. Wenderlein* und *H. Molvig*, Über die Lichtabsorption der Porphyrine. VI. (Mit 13 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 6. 36) . . . 40

Bücherschau

Bräuer, A. und Reitstötter, J., Elektrische Öfen 88
Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik, Band IX/3–4 88
Sponer, H., Molekülspektren und ihre Anwendung auf chemische Probleme. II 84

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Gottfried Becker, *Eduard Hertel* und *Willi Koster*, Über Reaktionen, bei denen ein Austausch von Metallatomen zwischen einer Gasphase und einer festen Phase stattfindet. (Mit 10 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 7. 36.)

T. Erdey-Grúz und *A. Vazsonyi-Zilahy*, Über die Elektrodenpotentiale verdünnter Amalgame. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 7. 36.)

T. Erdey-Grúz und *P. Szarvas*, Über die Potentiale von Quecksilberelektroden in fremdionigen Lösungen. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 7. 36.)

E. Angelescu und *C. Eustatiu*, Beitrag zum Studium einiger flüssiger binärer Systeme, in denen sich Verbindungen bilden. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 7. 36.)

Jörn Lange, Zur physikalischen Charakterisierung gelöster Ionen. II. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 7. 36.)

N. Riehl, Die Gesetze der Ausscheidung kleinster Fremdsubstanzmengen mit auskristallisierenden Niederschlägen. (Eingegangen am 10. 7. 36.)

B. Sagortschew, Die stufenweise Zersetzung des sauren Bariumoxalats BaH_2. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 15. 7. 36.)

A. Stern und *H. Wenderlein*, Über die Lichtabsorption der Porphyrine. VII. (Mit 12 Figuren im Text.) (Eingegangen am 6. 7. 36.)

Über die Loslösung von Protonen aus molekularem Wasserstoff mit Hilfe von Hydroxylionen.

Von

Karl Wirtz und K. F. Bonhoeffer.

(Eingegangen am 11. 6. 36.)

In der Arbeit werden Versuche beschrieben, die die *OH*-Ionenkatalyse des Austausches von Wasserstoffatomen zwischen Wasserstoff und schwerem Wasser zum Gegenstand haben. Die Möglichkeit dieser Reaktion wird durch die BRÖNSTED-schen Anschauungen über allgemeine Basen- und Säurekatalyse nahegelegt. Es zeigt sich, daß bei höheren Temperaturen die erwartete Reaktion wirklich vor sich geht. Es wird ein Mechanismus dieses Austausches diskutiert.

§ 1. Einleitung.

Die neueren Anschauungen auf dem Gebiete der allgemeinen Basen- und Säurekatalyse, dessen Aufklärung wir im wesentlichen BRÖNSTED[1]) verdanken, haben zu der Vorstellung geführt, daß bei solchen Vorgängen Protonen von einem Molekül zum anderen übergehen. So wird bei der allgemeinen Basenkatalyse durch einen Protonenakzeptor (z. B. Hydroxylion, Acetation oder Wassermolekül) zunächst ein Proton aus einem wasserstoffhaltigen Molekül herausgelöst, wodurch das Molekül dann — eventuell unter innerer Ladungsverschiebung — zu weiterer Reaktion veranlaßt wird. Umgekehrt findet bei der Säurekatalyse eine Anlagerung eines Protons, das von einem Protonendonator (z. B. H_3O^+, CH_3COOH undiss. oder H_2O) herrührt, an das betreffende Molekül statt. Eine allgemeine Basenkatalyse liegt z. B. bei der Jodierung des Acetons (Enolisierung)[2]) oder der Bromierung des Nitromethans[3]) (Bildung der Aci-Form) vor. Hierbei wird der Methylgruppe durch die Base (Protonenakzeptor) zunächst ein Proton entrissen, worauf beim Nitromethan die Ladung des überschüssigen Elektrons nach dem Sauerstoff der Nitrogruppe wandert nach dem Schema:

$$CH_3 \cdot NO_2 \rightarrow CH_2^- \cdot NO_2 \rightarrow CH_2 = NO_2^-.$$

Danach sieht man, daß durch einen Protonenakzeptor, wofern er genügend stark ist, auch aus einer Wasserstoffverbindung, in welcher

[1]) Vgl. z. B.: BRÖNSTED, J. N. und PEDERSEN, K., Z. physik. Chem. **108** (1924) 185 und folgende. BRÖNSTED, J. N., Z. angew. Ch. **43** (1930) 229 und PEDERSEN, K. J., J. physic. Chem. **38** (1934) 581. [2]) Vgl. z. B.: PEDERSEN, K. J., loc. cit. [3]) REITZ, O., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 363.

der Wasserstoff nicht ionogen gebunden ist, ein Proton entfernt werden kann. Bei der Ungewohntheit dieser Vorstellung schien es wünschenswert, einen besonders extremen Fall in dieser Hinsicht zu untersuchen, und zu prüfen, ob man nicht auch dem molekularen Wasserstoff selbst durch einen Protonenakzeptor ein Proton entziehen kann. Man kann dieses verfolgen, indem man Deuterium als Indikator verwendet. Wenn nämlich eine Base, wie beispielsweise das Hydroxylion in der Lage ist, dem Wasserstoff ein Proton zu entziehen, so muß gewöhnlicher molekularer Wasserstoff mit schwerem Wasser in Gegenwart von Alkali seine Wasserstoffatome austauschen.

Bei Zimmertemperatur findet bekanntlich ein derartiger Austausch ohne Zuhilfenahme eines Katalysators nicht statt. Auch Zusatz von Säure oder Alkali zum Wasser ändert bei dieser Temperatur daran nichts, wie wir aus früheren Versuchen mit Parawasserstoff wissen. Im folgenden berichten wir über Versuche, welche die Basenkatalyse dieses Austausches bei höheren Temperaturen zum Gegenstand haben.

§ 2. Beschreibung der Versuche.

Zunächst wurden einige orientierende Vorversuche bei 200° C ausgeführt. 1 cm^3 reines schweres Wasser, das mit *KOH* 1 norm. alkalisch gemacht worden war, wurde mit gewöhnlichem Bombenwasserstoff von Atmosphärendruck zusammen in ein etwa 6 cm^3 fassendes Supremaxglasrohr eingeschmolzen und im elektrischen Ofen etwa 48 Stunden lang geschüttelt. Dann wurde die Spitze des Glasröhrchens im Vakuum (in einem Gummischlauch) abgebrochen. Der ausströmende Wasserstoff diffundierte zur Reinigung durch Palladium, und wurde mit Hilfe der Mikrowärmeleitfähigkeits-Methode[1]) auf seine Isotopenzusammensetzung untersucht. Der Wasserstoff enthielt etwa 90% Deuterium, d. h. es hatte ein starker Austausch stattgefunden. Das Glasrohr wurde durch die Lösung bei diesem Versuch stark angegriffen. Wurde derselbe Versuch hingegen mit Salzsäure (etwa 1 norm.) gemacht, so betrug der Deuteriumgehalt des Wasserstoffes danach nur etwa 3·5%. Hieraus kann geschlossen werden, daß, wenn überhaupt eine Säurekatalyse vorliegt, diese jedenfalls sehr viel weniger wirksam als die Basenkatalyse ist.

---

[1]) Farkas, A. und L., Proc. Roy. Soc. London (A) **144** (1934) 467 und Wirtz, Karl, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 334.

Hierauf wurden einige ebenfalls orientierende Versuche bei 100° C angestellt. Schweres Wasser und normaler Wasserstoff wurden in Kölbchen aus Jeaner Glas von etwa 37 cm^3 Inhalt gebracht und in kochendem Wasser 24 bis 48 Stunden lang leicht geschüttelt. Die Analyse des Wasserstoffes erfolgte in der oben beschriebenen Weise. Es wurden neutrales, saures und alkalisches Wasser verwendet, wobei sich zeigte, daß der Austausch sowohl in saurer als auch besonders in neutraler Lösung jedenfalls sehr viel langsamer ist als in alkalischer, daß also bei den alkalischen Austauschversuchen der direkte Austausch zwischen Wassermolekülen und Wasserstoff vernachlässigt werden kann. Beispielsweise war bei Versuchen unter gleichen Bedingungen der Deuteriumgehalt des Wasserstoffes nach dem Austausch in saurer Lösung (1 norm.) etwa 3%, in neutraler etwa 1%, in alkalischer (1 norm.) etwa 25%. Auch bei diesen Versuchen wurde beobachtet, daß das von uns verwandte Jenaer Glas, welches nach Auskunft der Firma Schott das alkalibeständigste ist, durch alkalische Lösung stark angegriffen wurde und zwar so stark, daß in der Lösung nach dem Versuch die herausgelösten Bestandteile (Silikatteilchen) herumschwammen und sich absetzten. Es lag der Verdacht nahe, daß diese Teilchen oder aber auch die Glaswand selbst katalysierend auf die Reaktion einwirken. Wir haben dieses bei den unten beschriebenen Versuchen experimentell zu prüfen versucht, dadurch, daß wir die Oberfläche mit Hilfe eingefüllter Glasstäbchen aus demselben Material, die auch dieselbe Oberflächenbehandlung erfahren hatten wie die Glaskölbchen, vergrößerten. Auf das Resultat kommen wir noch zurück. Ferner zeigte sich, daß es für den Ablauf der Reaktion nicht gleichgültig ist, wie gut während der Reaktion die Lösung geschüttelt wird, daß also die bloße Diffusion des molekularen Wasserstoffes in die Lösung nicht hinreichend dafür sorgt, daß der Wasserstoff in der Lösung immer dieselbe Zusammensetzung wie der Wasserstoff außerhalb besitzt. Hierfür ist offenbar gutes Schütteln notwendig. Eine überschlagsmäßige Berechnung ergibt, daß ein Ausgleich durch reine Diffusion in einer 1 cm dicken Wasserschicht etwa innerhalb eines Tages erfolgt.

Für die folgenden Versuche wurde deshalb eine andere Schütteleinrichtung gewählt. Die Glaskölbchen wurden an der Peripherie eines um eine horizontale Achse drehbaren Rades befestigt. In dem Reaktionsgefäß befand sich ein Glaskügelchen, das durch seine Bewegung die Durchmischung noch fördern sollte. Die ganze Ein-

richtung wurde vollständig in kochendes Wasser eingetaucht und von oben her durch eine Metallspirale in Rotation versetzt, so daß Flüssigkeit und Glaskugel sich ständig in lebhafter Bewegung befanden.

Nachdem die Vorversuche gezeigt hatten, daß die Reaktion bei 100° C eine Geschwindigkeit besitzt, die für die Beobachtung noch gerade erträglich ist, wurden eine Reihe von Versuchen unter möglichst einheitlichen Bedingungen angestellt. In Kölbchen aus Jenaer Glas von etwa 37 cm³ Inhalt wurden jeweils 2 cm³ reines D_2O (~ 99·5 %iges Norsk-Hydrowasser) gebracht, dem die gewünschte Menge festes *KOH* zugesetzt worden war. Die Änderung des Deuteriumgehaltes des schweren Wassers durch den *KOH*-Zusatz konnte immer vernachlässigt werden. Das Kölbchen wurde dann an der Vakuumapparatur mit gewöhnlichem Bombenwasserstoff von Atmosphärendruck gefüllt und abgeschmolzen. Der *D*-Gehalt des Wasserstoffes nach dem Austausch wurde auf die schon beschriebene Weise bestimmt. Die Fehler bei der *D*-Bestimmung einschließlich der Änderungen, die infolge der Diffusion durch Palladium in den Deuteriumgehalt des zu analysierenden Wasserstoffgemisches hineingetragen werden, können gegenüber den Unsicherheiten, die infolge der kleinen Volumendifferenzen der Kölbchen untereinander, der unvermeidlichen Druckdifferenzen beim Einfüllen des Wasserstoffes, Fehler beim Einwiegen der kleinen hygroskopischen Alkalimengen usw. die Versuchsgenauigkeit beeinflussen, vernachlässigt werden.

Tabelle 1.

Austauschversuche bei 100° C mit und ohne Glaszusatz.

Nr.	D_2O cm³	H_2 bei Atmosphärendruck (cm³)	Alkalinormalität (*KOH*)	Glaszusatz	Versuchsdauer in Stunden	*D*-Gehalt des Wasserstoffes in %	Bemerkungen
1	2	~ 37	0·5	ohne	60	26·8	gleichzeitig ausgeführt
2	2	~ 37	0·5	mit	60	26·5	
3	2	~ 37	0·5	ohne	11	6·3	gleichzeitig ausgeführt
4	2	~ 37	0·5	mit	11	7·1	
5	2	~ 37	0·5	ohne	11	8·5	gleichzeitig ausgeführt
6	2	~ 37	0·5	mit	11	7·8	

In Tabelle 1 werden zunächst einige Versuche zusammengestellt, aus denen man erkennen kann, ob die Reaktion an der Glasoberfläche verläuft oder nicht. Die Versuchspaare unterscheiden sich unter-

einander nur dadurch, daß durch Einfüllen von Glasstäbchen die innere Glasoberfläche verdoppelt wurde. Der Rauminhalt eines Kölbchens wurde durch den Glaszusatz nur etwa um 4% geändert. Man sieht, daß bei Versuchen mit und ohne Glasstäbchen ein ungefähr gleich starker Austausch eintritt. Ein heterogener Austausch an der Wand liegt hiernach also nicht vor.

Es wäre denkbar, daß trotzdem die herausgelöste Kieselsäure in kolloidaler oder niedergeschlagener Form einen Anteil an der katalytischen Umwandlung hat, doch sollte man eigentlich auch in diesem Falle eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die zugesetzten Glasstäbchen erwarten, da bei vergrößerter Oberfläche auch entsprechend mehr Substanz aus dem Glas herausgelöst werden müßte. Wir haben es wegen der damit verbundenen experimentellen Schwierigkeiten unterlassen, dieser Frage durch besondere Versuche nachzugehen. Wir halten es jedenfalls für näherliegend und nach unseren Versuchen wahrscheinlicher, daß es sich um eine homogene Reaktion in der Lösung handelt.

Tabelle 2. Austauschversuche verschiedener Zeitdauer und Alkalikonzentration bei 100° C. Es wurden stets 2 cm³ D_2O und ~37 cm³ H_2 von Atmosphärendruck miteinander zur Reaktion gebracht.

Nr.	Alkalinormalität (*KOH*)	Versuchsdauer in Stunden	*D*-Gehalt des Wasserstoffs in %	Bemerkungen
3	0·5	11	6·3	
6	0·5	11	8·5	
7	1·0	11	14·0	
8	1·0	11	11·5	
9	0·1	49	7·2	Gleichzeitig ausgeführte Versuche.
10	0·2	49	12·0	
11	1·0	49	43·0	
1	0·5	60	26·8	
12	1·0	60	43·0	
13	1·0	60	86·0	Zusatz von Platinmohr

Tabelle 2 enthält eine Zusammenstellung von vergleichbaren Versuchen. Hier sieht man zunächst, daß bei gleichem Alkaligehalt der Betrag des ausgetauschten Wasserstoffes im allgemeinen mit der Versuchsdauer wächst, wie es auch sein muß, solange man vom Gleichgewicht weit entfernt ist. Daß letzteres wirklich der Fall ist, ergibt sich aus Versuch Nr. 13, bei dem etwas Platinmohr als Katalysator zugesetzt wurde und bei dem der Austausch sehr viel weiter

fortgeschritten ist als bei irgendeinem anderen Versuch. Weiter sieht man, daß in gleichen Versuchszeiten der Austausch mit zunehmender Alkalikonzentration ansteigt. Man sieht aber auch, daß der Austausch weder der Versuchszeit noch der Alkalikonzentration gut proportional ist. Da die Versuche wegen der großen experimentellen Schwierigkeiten nur rohe und schlecht vergleichbare Resultate liefern, wollen wir von einem diesbezüglichen Deutungsversuch hier absehen.

§ 3. Diskussion der Versuche.

Aus den vorliegenden Experimenten glauben wir auf einen homogenen durch Alkali katalysierten Austausch zwischen den Wasserstoffatomen des Wassers und dem in ihm gelösten Wasserstoff schließen zu können. Wir wollen noch kurz versuchen, uns ein Bild des Mechanismus dieser Reaktion zu machen. Als primären Schritt haben wir die Ablösung eines Protons aus dem Wasserstoffmolekül durch ein OH^--Ion anzunehmen. Da ein negatives Wasserstoffion in wässeriger Lösung sicherlich nicht existieren kann, muß man weiter annehmen, daß dieses sofort ein benachbartes Wassermolekül unter Bildung von molekularem Wasserstoff und Rückbildung eines Hydroxylions zersetzt. Der ganze Prozeß kann folgendermaßen schematisch wiedergegeben werden:

$$\begin{array}{c} DO^- + H \quad H + D \quad OD \longrightarrow \\ DOH \quad + \quad HD \quad + \quad OD^- \end{array}$$

Dieser Prozeß ist offenbar nur dann möglich, wenn in der Nähe des Wasserstoffmoleküls ein Wassermolekül (oder ein anderer Protonendonator) geeignet liegt, so daß die Wasserstoffmolekel, während sie auf der einen Seite ein Proton abgeben muß, auf der anderen gleichzeitig eines aufnehmen kann.

Für eine eventuelle H-Ionenkatalyse kann man sich ein entsprechendes Bild machen, bei dem das Wasserstoffmolekül, während ihm auf der einen Seite ein Proton aufgedrängt wird, auf der anderen gleichzeitig eines an einen Akzeptor abgibt. Aus unseren Experimenten geht hervor, daß diese Reaktion, wenn überhaupt, jedenfalls sehr viel langsamer vor sich geht.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.
Juni 1936.

Löslichkeit und Entmischungserscheinungen von Ammonphosphaten bei höheren Temperaturen.

Von

Ernst Jänecke.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 6. 36.)

Mit Hilfe eines besonders konstruierten Rollofens wurden Löslichkeitsuntersuchungen des Ammonphosphats und ihres Gemischs bei höheren Temperaturen gemacht. Bei Gemischen mit mehr als 20 % NH_3 wurde Entmischung gefunden. Ein Zustandsbild des Systems $H_2O-H_3PO_4-NH_3$ bis 30 % NH_3 wurde aufgestellt.

Die Bestimmung der Löslichkeit von Salzen bei höheren Temperaturen hat gewisse Schwierigkeiten. Dieses ist besonders der Fall bei zusetzlichen Salzen wie den Ammonphosphaten. Wenn die Temperaturen nicht gar zu hoch sind, über 250° etwa nicht hinausgehen, gelingt nun die Löslichkeitsbestimmung mit einiger Genauigkeit verhältnismäßig leicht mit dem Apparat, den ich auch früher im Forschungslaboratorium der I.G. in Oppau benutzte. Es lassen sich die Löslichkeitspunkte ziemlich genau festlegen. Bei den in folgendem angegebenen Untersuchungen dieser Art zeigten sich noch bei bestimmten Gemischen interessante Entmischungserscheinungen.

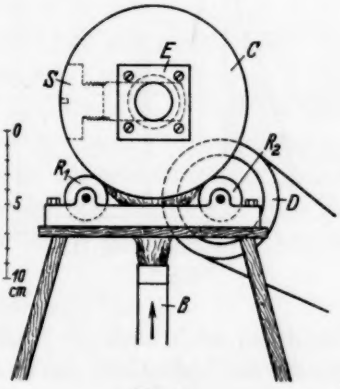


Fig. 1.

Der verwendete „Rollofen" ist in der Fig. 1 in der Seitenansicht dargestellt. Er besteht aus einem etwa 10 kg schweren eisernen Zylinder C, der auf zwei Rollen R_1 und R_2 mit Hilfe eines Motors und einer Drehscheibe D gerollt werden kann. Der Zylinder hat eine etwa 2 cm weite axiale Bohrung, die vorn und hinten verschlossen werden kann. Der vordere Verschluß besteht aus zwei je 1 cm dicken runden Glasplatten, die durch ein viereckiges Eisenstück E in ihrer Fassung fest verschraubt werden können. Der

hintere Verschluß besteht aus einem durchsichtigen Glimmerplättchen, das ebenfalls durch ein Eisenstück festgeschraubt werden kann. Seitlich enthält der Zylinder eine andere Bohrung, die etwas über die Mitte hinausgeht und durch eine Schraube so verschraubt werden kann, daß das Rollen nicht behindert wird. In die Mitte des Zylinders wird seitlich die mit der Substanz gefüllte Ampulle eingeführt und kann, wenn hinter die axiale Bohrung ein Licht gebracht wird, das durch eine vorgesetzte mit Drahtglas versehene Scheibe geschützt ist, von vorn beobachtet werden. Der Zylinder kann durch einen Bunsenbrenner erhitzt werden. Die Beobachtung ist so vollständig gefahrlos, da Explosionen der Ampullen, wie sie häufiger vorkamen, sich nach hinten hin entladen. In dem Ofen steckt ein Thermometer, an dem die Temperatur abgelesen werden konnte. Es erwies sich dieses praktischer als die Verwendung eines Thermoelementes.

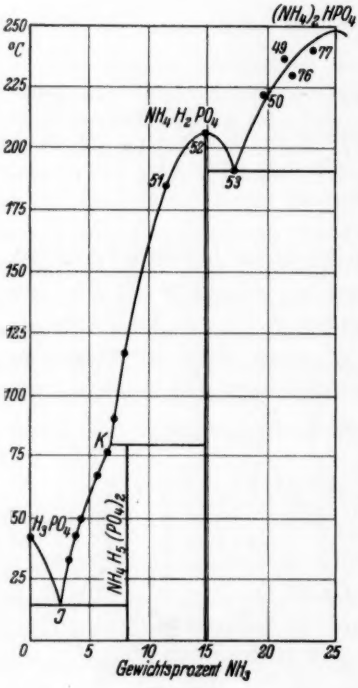


Fig. 2.

Der Zweck der Untersuchung war die Ergänzung der Löslichkeitsbestimmungen von $H_2O-NH_3-H_3PO_4$ und Aufstellung eines möglichst vollständigen Zustandsbildes des ganzen Systems. Es gibt verschiedene Teiluntersuchungen von $H_2O-NH_3-H_3PO_4$. Eine andere Darstellung als nach Prozenten wie hier, wurde von mir früher angegeben[1]). Da es sich damals darum handelte, auch noch die Kalisalze der Phosphorsäure hinzuzuziehen, mußte die Löslichkeit durch Angabe der Wassermenge auf 100 g Gemisch $NH_3+P_2O_5$ benutzt werden. Es war hiernach zunächst nötig, das eine binäre Grenzsystem $NH_3-H_3PO_4$ zu ergänzen, da die beiden anderen H_2O-NH_3 und $H_2O-H_3PO_4$ vollständig bekannt sind. Die Tabelle 1 gibt die zugehörigen Versuche an, die in der Fig. 2 zu einem Zustandsbilde zusammengefaßt wurden. In dem Gebiet der Gemische

[1]) Z. physik. Chem. **127** (1927) 76/79.

mit bis 8% NH_3 wurden die Untersuchungen mit der sauren Verbindung $NH_4H_5-(PO_4)_2$ von PARRAVANO und MIELE[1]) hinzugenommen. Die Gemische wurden aus Diammonphosphat mit Monoammonphosphat oder aus letzterem mit Phosphorsäure hergestellt. Gemisch 51 enthält zwar 2·2% H_2O, kann aber doch für die Kurve verwertet werden. Es zeigt sich, daß $NH_4H_2PO_4$ einen kongruenten Schmelzpunkt bei 207° hat. Auch für $(NH_4)_2HPO_4$ wurde ein solcher durch Interpolation bei 260° angenommen. Die Untersuchungen konnten über die Verbindung $(NH_4)_2HPO_4$ nach höherem Gehalt an NH_3 hin nicht fortgesetzt werden, da infolge der hohen Löslichkeitstemperatur der Druck in den Ampullen so weit stieg, daß sie explodierten. In der Fig. 4 sind die Temperaturen der Grenzsysteme auf den Kanten vermerkt.

Tabellen 1 bis 3.

I Versuchsnummer. II Gewichtsproz. H_2O. III Gewichtsproz. NH_3. IV Temperatur beim vollständigen Auflösen des Bodenkörpers.

Tabelle 1. $NH_3-H_3PO_4$.

I	77	48	76	49	50	53		52	51
III	23·7	23·2	22·0	21·3	19·5	17·0		14·7	11·3 (2·2 H_2O)
IV		225°	230°	< 237°	227° 222°	200°	181°	207°	185° 184°

Die Fig. 3 enthält die Löslichkeitskurven der Ammonsalze der früheren Untersuchungen von BUCHANAN und WENNER[2]) für $H_2O-(NH_4)_2HPO_4$ und $H_2O-NH_4H_2PO_4$ sowie von PARRAVANO und MIELE für $H_2O-NH_4H_5(PO_4)_2$ fortgeführt bis zu den Schmelzpunkten von $(NH_4)_2HPO_4$ und $(NH_4)H_2PO_4$. Die Löslichkeit dieser beiden Salze wird durch schwach gebogene Kurven wiedergegeben. Die Tabelle 2 enthält die für einige Mischungen aus Wasser und $(NH_4)_2HPO_4$

Tabelle 2. $H_2O-(NH_4)_2HPO_4$

I	41	26	42	43	84
II	16·9	19·4	25·2	34·1	37·0
III	21·4	21·1	18·8	16·7	16·0
IV	193° 191°	184° 180°	163° 159°	130° 122°	123° 117°

gefundenen Werte. In der Fig. 4 sind die interpolierten Werte auf den Geraden H_2O-Salz vermerkt. Für diese Darstellung ist ein recht-

[1]) PARRAVANO und MIELE, Gazz. chim. Ital. (II) **38** (1908) 544.

[2]) BUCHANAN und WENNER, J. Ind. Eng. Chem. **12** (1920) 448.

winkliges Dreieck benutzt, wobei die Ordinate für NH_3 im doppelten Maßstab gewählt wurde. Zur Aufstellung eines vollständigen Zustandsbildes wurden eine größere Anzahl Gemische untersucht. Diese wurden teils aus den Salzen, Phosphorsäure und Wasser hergestellt, teils unter Benutzung von flüssigem Ammoniak, das in die durch flüssige Luft oder feste Kohlensäure abgekühlten Gemische eingefüllt wurde. Die

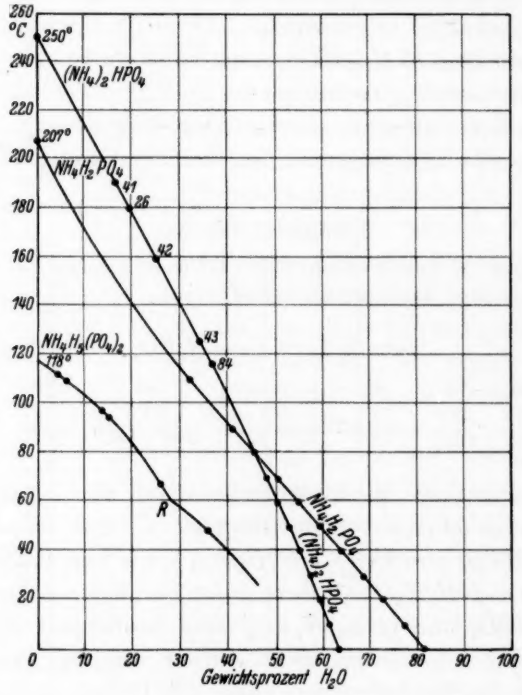
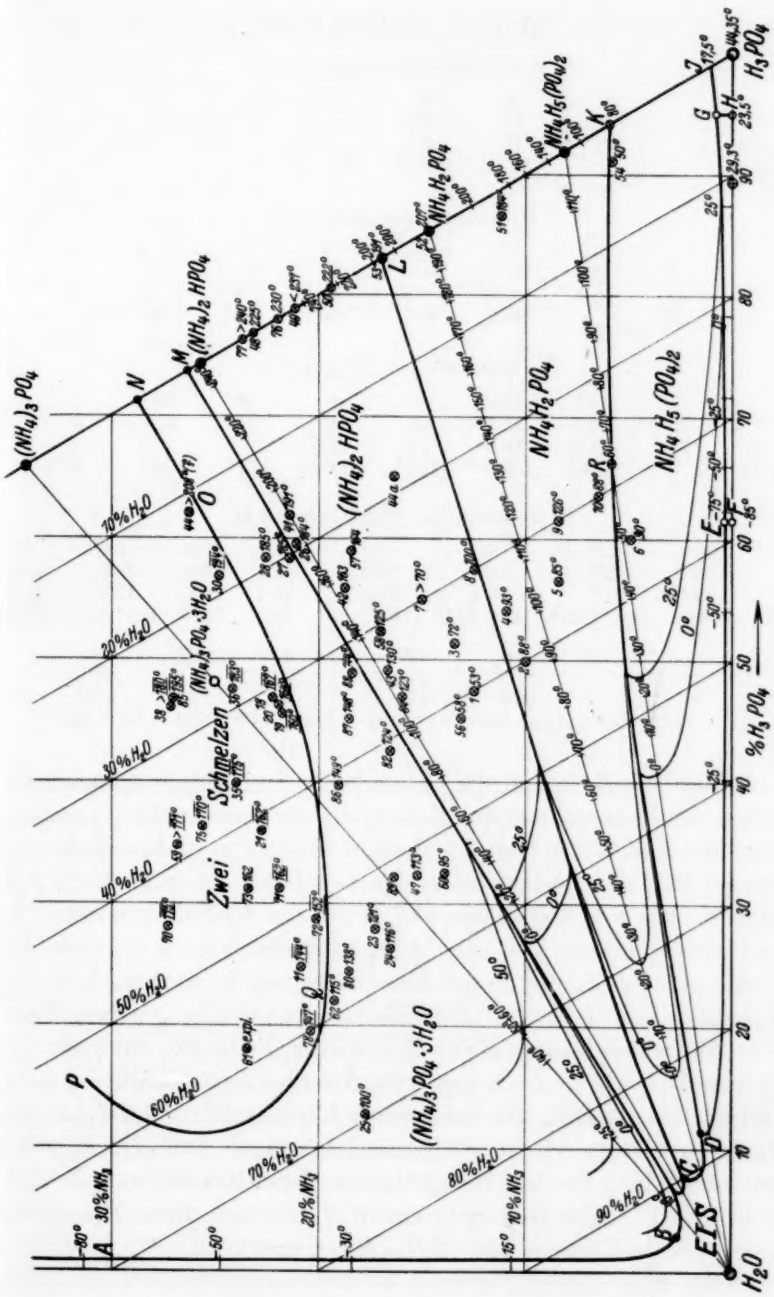


Fig. 3.

Gemische, die keine Bildung zweier Flüssigkeiten zeigten, sind in der Tabelle 3 vermerkt. Die Fig. 4 enthält die Versuchsnummern der gewählten Gemische und die Löslichkeitstemperaturen. Beobachtet wurde die Temperatur, bei der vollständige Lösung eintrat, also die letzte Menge Bodenkörper beim Erwärmen verschwand. Beim Abkühlen begann die Ausscheidung aus Mangel an Kristallkeimen bei unbestimmter Temperatur. Oftmals trat, indem eine Unterkühlung aufgehoben wurde, spontan eine starke Ausscheidung von Kristallen auf.



$(NH_4)_3PO_4$
$(NH_4)_2HPO_4$
$NH_4H_2PO_4$
$NH_4H_5(PO_4)_2$
H_3PO_4
H_2O
$(NH_4)_3PO_4 \cdot 3H_2O$
Zwei Schmelzen
% H_3PO_4

Fig. 4.

Tabelle 3. $H_2ONH_3H_3PO_4$.

a) Bodenkörper $NH_4H_5(PO_4)_2$

I	6	54
II	35·0	3·0
III	6·5	5·9
IV	90° (?)	50° 48°

b) Bodenkörper $NH_4H_2PO_4$

I	51	9	10	4	5	2
II	2·2	30	30	35	35	40
III	11·3	8·5	6·5	11	8·5	10
IV		126°	88°	93°	85°	88°

c) Bodenkörper $(NH_4)_2H_2PO_4$

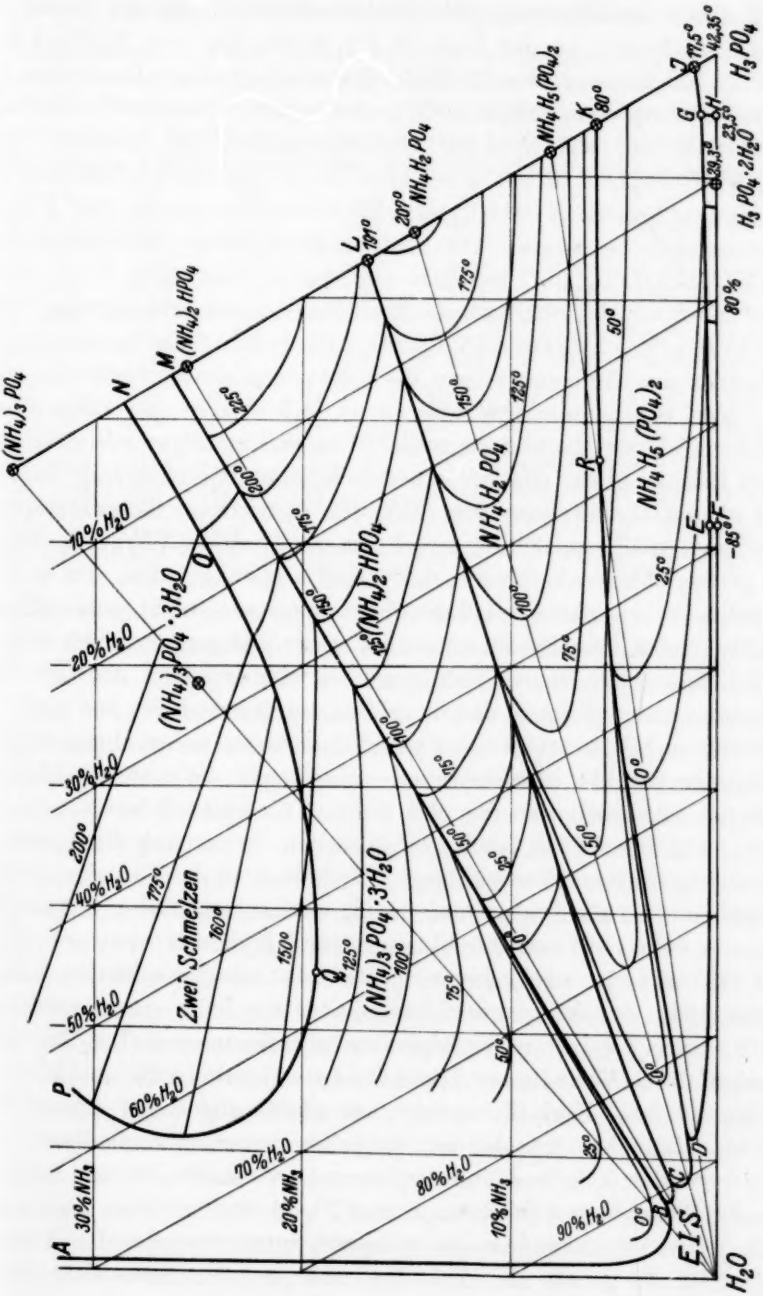
I	58	57	44a	7	8	3	56	1
II	30·7	22·6	18·4	30	30	35	41·8	40
III	17·0	18·5	16·4	15	12·5	13·5	13·2	12·5
IV		164°	>180°	110°	100° (?)	72°	58°	53°

d) Bodenkörper $(NH_4)_3PO_4 \cdot 2H_2O$

I	28	27	88	87	88	82	62	80
II	19·2	22·3	32·6	36·3	41·1	40·9	58·9	57·0
III	22·6	21·5	18·5	18·7	19·1	16·7	19·3	18·6
IV	185° (?)	189° 185°	147° 144°	148° 148°	149°	124°	115° 114°	138°

I	23	24	89	47	60	25
II	17·1	57·3	51·4	52·5	53·9	69·6
III	27·0	16·6	16·5	15·3	13·9	17·8
IV	121° 121°	117° 116°	125° (?)	114° 113°	95°	101° 100°

In der Tabelle 3 sind die Gemische in drei Abteilungen wiedergegeben entsprechend den drei Salzen, die zur Ausscheidung kommen. Die gefundenen Werte konnten alsdann benutzt werden, um ein vollständiges Bild der Löslichkeit in den Gemischen bis etwa 20% NH_3 zu geben. Die Fig. 5 gibt von 25° zu 25° das Verhalten wieder. Es ist selbstverständlich, daß auch diese Darstellung noch im einzelnen ungenau sein wird. Es findet eine Zerlegung in verschiedene Gebiete statt. Das Gebiet, in dem Eis zur Ausscheidung gelangt, legt sich an die beiden Kanten H_2O-NH_3 und $H_2O-H_3PO_4$ nahe an. Die Begrenzung $A-B-C-D-E$ gegen die Ausscheidungsgebiete der Salze ist willkürlich gewählt. Die kongruente Löslichkeit von $(NH_4)_2HPO_4$, $NH_4H_2PO_4$ und in seinen verdünnten Lösungen von $NH_4H_5(PO_4)_2$ führt zur Bildung der ternären Eutektika bzw. Kryohydrate in C, D und E. Auch für das Gleichgewicht in B zwischen dieser Flüssigkeit mit den festen Körpern Eis, $(NH_4)_2HPO_4$ und $(NH_4)_3PO_4 \cdot 3\,H_2O$ ist ein solches angenommen, obwohl es nicht ausgeschlossen erscheint,



$(NH_4)_3PO_4$
$(NH_4)_2HPO_4$
$NH_4H_2PO_4$
$NH_4H_5(PO_4)_2$
H_3PO_4
$H_3PO_4 \cdot 2H_2O$
$(NH_4)_3PO_4 \cdot 3H_2O$
$(NH_4)_2HPO_4$
$NH_4H_2PO_4$
$NH_4H_5(PO_4)_2$
Zwei Schmelzen
10% H_2O
20% H_2O
30% H_2O
40% H_2O
50% H_2O
60% H_2O
70% H_2O
80% H_2O
90% H_2O
30% NH_3
20% NH_3
10% NH_3
H_2O
80%

Fig. 5.

daß dieses ein Übergangsgleichgewicht darstellt. An das Gebiet für Eis schließt sich an der $H_2O-H_3PO_4$-Kante das von $H_3PO_4 \cdot 2\,H_2O$ und H_3PO_4 begrenzt von $F-E-G-H$ und $H-G-J$ an. Das Gebiet der Ausscheidung von $(NH_4)H_5(PO_4)_2$ wird begrenzt von $K-D-E-G-J$. Das Salz ist, wie aus der Durchschneidung der Geraden $H_2O-NH_4H_5(PO_4)_2$ in R mit der Kante $D-K$ hervorgeht, teilweise inkongruent löslich: $K-D$ ist von K bis R eine Übergangs-, von R bis D eine eutektische Kurve. Die Ausscheidungsgebiete für $(NH_4)H_2PO_4$ und $(NH_4)_2HPO_4$ sind begrenzt von den Kurvenzügen $L-C-D-K$ und $M-B-C-L$. Oberhalb $A-B-M$ liegen die Ausscheidungsgebiete für $(NH_4)_3PO_4 \cdot 2\,H_2O$ und $(NH_4)_3PO_4$. Die beiden Salze müssen gegeneinander eine Grenze aufweisen, die nicht nachgewiesen werden konnte.

Von besonderem Interesse ist es, daß sich in den ammoniumreichen Gebieten die Bildung zweier Flüssigkeiten zeigte, wie an folgendem Beispiel etwas genauer auseinandergesetzt werden soll. In eine bei 0° gesättigte Lösung von $(NH_4)_2HPO_4$ wird bei dieser Temperatur Ammoniak eingeleitet, wobei sich das Hydrat $(NH_4)_3PO_4 \cdot 2\,H_2O$ in großer Menge abscheidet, das scharf abgesaugt wird. Da es zersetzlich ist, und naturgemäß die Mutterlauge auch nicht ganz entfernt werden kann, ist seine Zusammensetzung nicht genau die des Salzes. Wird das so erhaltene Produkt in der dickwandigen Ampulle eingeschmolzen und im Rollofen erhitzt, so fängt es an bei 118° zu schmelzen, bei 148° zeigen sich zwei Flüssigkeiten neben einem Bodensalz, der bei 154° verschwindet. Die Menge der unteren Flüssigkeit ist viel größer als die der oberen, vielleicht zehnmal so viel. Beim Abkühlen findet bei 120° plötzlich Erstarrung statt, indem eine eingetretene Unterkühlung aufgehoben wird. Von der oberen Flüssigkeit ist alsdann noch ein wenig vorhanden. Bei erneutem Erwärmen ist bei 140° nur eine Flüssigkeit mit Bodenkörper zu erkennen, bei 142° tritt eine zweite hinzu und bei 154° verschwindet der Bodenkörper, also bei der gleichen Temperatur wie beim ersten Erhitzen, und es sind zwei klare Flüssigkeiten übereinander vorhanden. Der Verlauf dieses Versuches ist typisch für alle Gemische die zwei Flüssigkeiten bilden. Erklärlicherweise veranlaßte der hohe Ammoniakgehalt, daß eine Anzahl der Ampullen vorzeitig explodierte. In der folgenden Tabelle 4 sind die Versuche vermerkt, die zur Bildung zweier Flüssigkeiten führten. In der Fig. 4 sind sie ihrer Lage nach mit ihren Versuchsnummern vermerkt unter Angabe der Temperatur, bei der gerade eben kein Bodenkörper mehr neben den beiden

Tabelle 4. Gemische mit zwei Flüssigkeiten.

I Versuchsnummer. II Gewichtsproz. H_2O. III Gewichtsproz. NH_3. IV Temperatur bei der sich eine Flüssigkeit beobachten ließ. V Temperatur bei der sich eine zweite Flüssigkeit beobachten ließ. VI Temperatur bei der der Bodenkörper verschwand (zwei Flüssigkeiten). VII Temperatur bei der beim Abkühlen Kristallbildung eintrat. VIII Ungefähres Verhältnis der oberen Flüssigkeitsmenge zur unteren.

I	30	38	85	36	39	75	35	18
II	18·5	36·9	27·2	28·3	38·4	38·1	36·4	31·0
III	24·9	27·2	27·2	24·4	27·0	25·6	24·0	22·3
IV	—	146°	—	138°	160°	125°	138°	95°
V	179°	175°	—	158°	171°	160°	165°	142° 140°
VI	194°	> 180°	195° 195°	183° 180°	explod.	170° 170°	175°	170° 167°
VII		—	155°	—	—	148°	157°	152°
VIII		—	3 : 2	3 : 1	3 : 1	5 : 2	3 : 1	3 : 1

I	20	19	21	73	72	71	11	78
II	31·9	32·6	41·3	45·5	51·2	47·0	54·5	60·3
III	22·0	21·8	22·8	23·5	20·2	21·9	20·9	20·5
IV	122°	115°	140°	—	151°	130°	80°	—
V	142°	155°	147°	158°	145°	149°	141°	144°
VI	164°	160°	162°	164° 162°	155° 152°	162°	144° 144°	147° 147°
VII	—	125°	110°	148°	—	—	105°	138°
VIII	1 : 3	3 : 1	5 : 2	4 : 1	2 : 1	—	—	1 : 1

Flüssigkeiten beobachtet wurde. Diese Temperatur ist die wichtigste für das Gemisch, denn es ist klar, daß im Gleichgewichte diese beiden Flüssigkeiten so liegen, daß in der graphischen Darstellung ihre Verbindungsgerade durch den Punkt geht, der die Zusammensetzung der Gesamtmischung angibt. Da eine Spur Bodenkörper gerade noch angenommen werden kann, liegt hiermit das Gleichgewicht $\text{Flüssig}_1 + \text{Flüssig}_2 + \text{Fest}$ vor. Die Zusammensetzung der beiden Flüssigkeiten ist natürlich unbekannt. Aber dadurch, daß verschiedene Gemische dieselben Temperaturen dieses Gleichgewichtes zeigen, kann die Gerade gefunden werden, auf der die beiden Flüssigkeiten liegen. Unter Berücksichtigung der aus den vorher angegebenen Sättigungsversuchen ist jetzt auch die eine Grenze des Gebietes, in dem sich zwei Flüssigkeiten bilden, gegen das Sättigungsfeld für die Triammonphosphate zu finden. In den Figuren ist N–O–Q–P diese Grenze. Die Geraden innerhalb dieses Gebietes, die in der Fig. 5 gezeichnet sind, geben die nach den Versuchen anzunehmende Zusammengehörigkeit der beiden Flüssigkeiten an. Es ist klar, daß die obere Grenze von Q nach P nur ungenau sein kann, da sie aus dem beobachteten Mischungsverhältnis der beiden Flüssigkeiten gefolgert werden muß und dieses naturgemäß nur ungenau beobachtet werden kann. Die untere Grenze von Q bis O ist da-

durch genauer, weil nahe beieinander Mischungen mit und ohne Bildung zweier Flüssigkeiten beobachtet wurden. Es ergibt sich in Q bei 140° eine kritische Flüssigkeit, die im Gleichgewicht mit $(NH_4)_3PO_4 \cdot 2\,H_2O$ ist und durch Zusammenfallen zweier Flüssigkeiten entstanden zu denken ist. Da offenbar nicht nur das Hydrat, sondern auch das Anhydrit des Triammonphosphates beim Erhitzen Entmischung zeigt, muß auch in dem binären System $NH_3 - H_3PO_4$ eine solche auftreten. Es ist angenommen, daß das Gemisch N die eine Flüssigkeit ist, die im Gleichgewicht mit $(NH_4)_3PO_4$ vorkommt. Außerdem muß aber auch noch im ternären System ein invariantes Gleichgewicht zwischen Dampf und den vier Phasen

$$\text{Flüssig}_1 + \text{Flüssig}_2 + \text{Fest } (NH)_3PO_4 + \text{Fest } (NH_4)_3PO_4 \cdot 2\,H_2O$$

auftreten. Da keinerlei Beobachtungen vorliegen, die hierauf hindeuten, soll hierauf nicht weiter eingegangen werden. Die Fig. 5 gibt so unter Vernachlässigung dieses Gleichgewichtes das System $H_2O - NH_3 - H_3PO_4$ bis zu etwa 30% NH_3 wieder.

Heidelberg, Physikalisch-chemisches Institut.

Das Verhalten von Chlordioxyd, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff, im Dunkeln und im Licht.

II. Teil. Verhalten im Licht.

Von

R. Luther und **R. Hoffmann.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 6. 36.)

1. Nach den üblichen Darstellungsmethoden hergestellte Chlordioxydlösungen in Tetrachlorkohlenstoff zersetzen sich im Dunkeln. Die Halbwertszeit beträgt bei Zimmertemperatur ~ 30 Stunden.

2. Dunkelbeständige Chlordioxydlösungen in Tetrachlorkohlenstoff werden durch Waschen mit (schwach) alkalisch reagierenden Stoffen erhalten.

3. Beständige Chlordioxydlösungen werden durch Chlormonoxyd „katalytisch" zersetzt. Der Katalysator wird dabei selbst langsam verbraucht.

4. Die Kinetik der Dunkelreaktion in Gemischen von Dioxyd und Monoxyd in Tetrachlorkohlenstoff wurde untersucht. Für die Abnahme der Chlordioxydkonzentration gilt folgende Gleichung:

$$-\frac{d[ClO_2]}{dt} = K[ClO_2]^{4/3} \cdot [Cl_2O]^{1/3}.$$

Es wurde ein Reaktionsschema aufgestellt.

5. Unbeständige (nicht alkalisch gewaschene) Chlordioxydlösungen zersetzen sich nach einer Gleichung:

$$-\frac{d[ClO_2]}{dt} = k[ClO_2]^{4/3}.$$

6. In beständigen Chlordioxydlösungen tritt nach einer Vorbelichtung Dunkelzersetzung ein. Die Zersetzung erfolgt auch hier nach der Gleichung:

$$-\frac{d[ClO_2]}{dt} = k[ClO_2]^{4/3}$$

und zwar in weiten Grenzen ziemlich unabhängig von der Belichtung.

7. Die Übereinstimmung der Ordnung in 4, 5 und 6, sowie die Tatsache, dass bei Gegenwart von $Ba(OH)_2$, 8 H_2O eine Vorbelichtung keine Dunkelzersetzung auslöst, machen es in hohem Grade wahrscheinlich, dass Chlormonoxyd 1. die Dunkelzersetzung veranlasst und 2. beim Belichten von Chlordioxydlösungen auch entsteht.

8. Die Photolyse von Chlordioxydlösungen in Tetrachlorkohlenstoff im Lichte der Uviollampe erfolgt nach einer Reaktion nullter Ordnung. Ein Einfluss des entstehenden Chlors liess sich nicht feststellen.

9. Es wurden die molaren Extinktionskoeffizienten von Chlordioxyd und Chlormonoxyd, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff im Violett und Ultraviolett photo-

graphisch bestimmt. Chlordioxyd besitzt ein regelmässiges Bandenspektrum. Die Maxima und Minima der Extinktionen lassen sich durch empirische Formeln als Funktion der reziproken Wellenlängen ausdrücken.

10. Die Verteilungskoeffizienten von Chlordioxyd zwischen Tetrachlorkohlenstoff bzw. Wasser und der Gasphase wurden für 17° C bestimmt:

$$\mu = \frac{[ClO_2] \text{ in } CCl_4}{[ClO_2] \text{ in Gasphase}} = 50{\cdot}7,$$

$$\mu = \frac{[ClO_2] \text{ in } H_2O}{[ClO_2] \text{ in Gasphase}} = 34{\cdot}3.$$

Einleitung.

Der I. Teil dieser Arbeit[1]), der das Verhalten von Chlordioxyd, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff, im Dunkeln behandelt, brachte als wichtigstes Ergebnis: Die üblichen Darstellungsmethoden liefern chlormonoxydhaltige, unbeständige Chlordioxydlösungen (*u*-Lösungen). Durch Behandeln des Dioxyds mit geeigneten Alkalien können chlormonoxydfreie, zeitlich sehr dunkelbeständige Lösungen (*b*-Lösungen) erhalten werden.

Die Untersuchungen des vorliegenden II. Teiles erstreckten sich auf das Verhalten von Chlordioxyd, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff, im ultravioletten Licht.

Arbeiten, das photochemische Verhalten von Chlordioxyd in Tetrachlorkohlenstoff betreffend, die teils vor (Bowen[2])), teils nach Beendigung der vorliegenden, erst jetzt veröffentlichten Arbeit erschienen sind (Nagai und Goodeve[3]), Bowen und Cheung[4])), erstreckten sich vorwiegend auf die Feststellung der Quantenausbeute im blauen und ultravioletten Licht. Bemerkenswert ist, dass alle Untersuchungen an unbeständigen Chlordioxydlösungen erfolgten[5]).

Bei der Belichtung von beständigen Chlordioxydlösungen gehen diese in unbeständige Lösungen über und unterliegen einer in weiten

---

[1]) Luther und Hoffmann, Z. physik. Chem. Bodenstein-Festband (1931) 755. [2]) Bowen, J. chem. Soc. London **123** (1923) 1199. [3]) Nagai und Goodeve, Trans. Faraday Soc. **27** (1931) 508. [4]) Bowen und Scheung, J. chem. Soc. London **1932**, 1200. [5]) An der eingangs erwähnten Tatsache, dass erst durch Behandeln mit Alkalien reines, dunkelbeständiges Chlordioxyd erhalten wird, gehen auffälligerweise alle neueren Veröffentlichungen über Chlordioxyd vorbei mit Ausnahme der Arbeit von Spinks und Porter (J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 264), die den photochemischen Zerfall von gasförmigem Chlordioxyd in trockenem und feuchtem Zustand behandelt, und zwar seinen Reaktionsmechanismus untersucht und die Quantenausbeute bestimmt.

Grenzen von der Belichtung unabhängigen Dunkelzersetzung. Der Reaktionsverlauf wurde untersucht und seine Übereinstimmung mit dem Zerfall natürlicher unbeständiger Lösungen festgestellt. Als Ursache dieser „induzierten" Dunkelreaktion konnte durch doppelten Wahrscheinlichkeitsnachweis die photolytische Bildung von Chlormonoxyd gefunden und damit die Vermutung, wie sie bereits von BOOTH und BOWEN[1]) bei der Photolyse von gasförmigem Chlordioxyd ausgesprochen worden ist, auch für Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff bestätigt werden.

Die reine Lichtzersetzung von in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem Chlordioxyd, die unter den gegebenen Versuchsbedingungen etwa fünfmal rascher verläuft als die „induzierte" Dunkelreaktion in ihrem Anfangsstadium, wird am besten durch eine Reaktion nullter Ordnung charakterisiert.

III. Das Absorptionsspektrum von Chlordioxyd und Chlormonoxyd, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff.

Die Absorptionsverhältnisse über das gesamte Spektrum von Chlordioxyd und seinen Zersetzungsprodukten Chlormonoxyd und Chlor sind Gegenstand einer Anzahl, besonders neuerer Arbeiten. Extinktionsmessungen für beide Oxyde, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff, liegen vor im sichtbaren Licht bei 4047 und 4358 Å von DICKINSON und JEFFREYS[2]), und für gasförmiges Chlormonoxyd im kurzwelligen Gebiet des Spektrums von GOODEVE und WALLACE[3]), sowie von FINKELNBURG, SCHUMACHER und STIEGER[4]).

Die eigenen Messungen hatten die Bestimmung der molaren Extinktionskoeffizienten für beide Chloroxyde, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff, im Ultraviolett zum Ziel.

a) Messung der Absorption.

Der dekadische molare Extinktionskoeffizient ε wurde in einem Quarzspektrographen auf photographischem Wege ermittelt. Nach dem BEER-LAMBERTschen Gesetz ist ε definiert:

$$\varepsilon = \frac{1}{c \cdot d} \log \frac{\Phi_0}{\Phi},$$

wobei Φ_0 der einfallende, Φ der durchgelassene Lichtstrom, c die

[1]) BOOTH und BOWEN, J. chem. Soc. London **127** (1924) 510. [2]) DICKINSON und JEFFREYS, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 4288. [3]) GOODEVE und WALLACE, Trans. Faraday Soc. **26** (1930) 259. [4]) FINKELNBURG, SCHUMACHER und STIEGER, Z. physik. Chem. (B) **15** (1932) 127.

Konzentration in Mol/Liter und d die Schichtdicke in Zentimeter des absorbierenden Mediums bedeuten.

Als Lichtquelle diente eine Kohlebogenlampe, die, durch eine Akkumulatorenbatterie gespeist, unter kontrollierter, konstanter Spannung gebrannt wurde. Um die Schichtdicke des gelösten Stoffes unabhängig von der des Lösungsmittels variieren zu können, erwies sich die Anwendung einer diagonal geteilten Quarzküvette nach W. Gibbs als zweckmässig. Die eine Kammer wurde mit der Lösung, die andere mit dem Lösungsmittel beschickt. Durch seitliche Verschiebung dieser Doppelkeilküvette konnte die Schichtdicke des gelösten Stoffes unabhängig vom Lösungsmittel um messbare Beträge geändert werden. Bei variierter Schichtdicke wurden dann Reihenaufnahmen gleicher Exposition hergestellt, dabei wurden zum Zwecke der quantitativen Auswertung einzelne Aufnahmen bei geringer Schichtdicke und einer in bekanntem Masse geschwächten Lichtintensität wiederholt. Diese Lichtschwächung der Vergleichsspektren geschah durch ein in der Nähe des Kondensors (Pupille) dauernd bewegtes Drahtnetz[1]), dessen Dichte ($D_N = \log \Phi_0/\Phi$) für den vorliegenden Wellenlängenbereich 0·9 betrug.

Zeigte nun eine Aufnahme mit geschwächtem Licht bei der Schichtdicke d_1 in identischen Spektralgebieten die gleiche Schwärzung wie eine Aufnahme ohne Lichtschwächung bei grösserer Schichtdicke d_2, so war folgende Beziehung erfüllt:

$$\log \Phi_0/\Phi = D_N = \varepsilon \cdot c\,(d_2 - d_1),$$

$$D_N = 0{\cdot}9,$$

$$\varepsilon = \frac{0{\cdot}9}{c\,(d_2 - d_1)},$$

$d_2 - d_1$ war durch die seitliche Verschiebung der Küvette bestimmt, ebenso war die Konzentration c bekannt.

b) Ergebnisse.

Die Messungsergebnisse sind für Chlordioxyd in Tabelle 14, für Chlormonoxyd in Tabelle 15 zusammengestellt; die Fig. 1 gibt die

[1]) Die Eichung dieses (Doppel)-Netzes erfolgte mit der Keilküvette und einer alkalischen Lösung von Kaliummonochromat, deren Extinktion von v. Halban und Siedentopf (Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen) bestimmt worden war. Die Anwendbarkeit von Netzen an der richtigen Stelle des Strahlenganges ist von Lieselotte Friebel, Diplomarbeit, Dresden 1929, untersucht worden. Im übrigen siehe: Weigert, F., Optische Methoden der Chemie.

Verhältnisse vergleichshalber mit der Extinktion des Chlors nach den Messungen von v. HALBAN und SIEDENTOPF[1]) graphisch wieder. Durch Überlagerungserscheinungen infolge der endlichen Spaltbreite des Spektrographen wird bei der engen Lage der Minima und Maxima naturgemäß die Exaktheit der Werte beeinträchtigt.

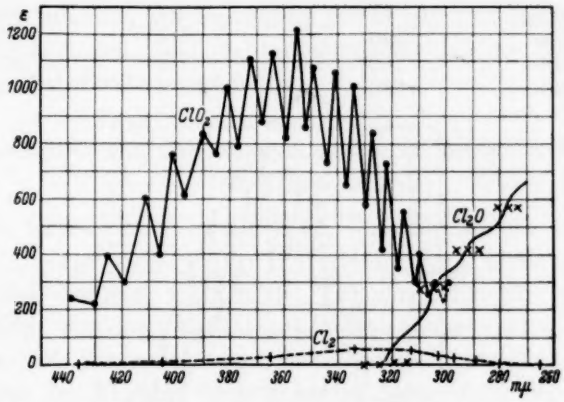


Fig. 1. Die molaren Extinktionskoeffizienten von ClO_2, Cl_2O und Cl_2 als Funktion der Wellenlängen.

Tabelle 14.

Molare Extinktionskoeffizienten von Chlordioxyd.

λ in mμ	ε_{max}	ε_{min}	λ in mμ	ε_{max}	ε_{min}
439	240	—	349	1080	—
430	—	220	344	—	735
425	395	—	341	1060	—
419	—	300	337	—	650
411	605	—	334	1010	—
406	—	400	330	—	580
401	760	—	327	840	—
397	—	610	324	—	420
390	835	—	322	725	—
385	—	760	318	—	355
381	1040	—	316	555	—
377	—	790	312	—	300
372	1110	—	310	400	—
368	—	880	307	—	255
364	1130	—	304	295	—
359	—	820	301	—	?
355	1220	—	299	290	—
352	—	860			

[1]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen.

Tabelle 15.

Molare Extinktionskoeffizienten von Chlormonoxyd.

λ in mμ	ε	λ in mμ	ε
330	8	296	420
325	10	292	420
320	13	288	420
315	15	284	490
310	280	281	570
305	280	277	570
301	280	274	570

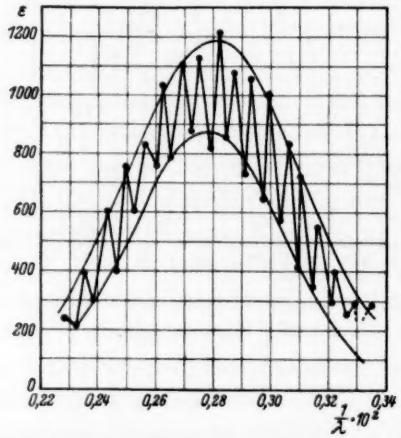


Fig. 2. Die molaren Extinktionskoeffizienten von ClO_2 als Funktion der reziproken Wellenlängen.

Bezieht man die molaren Extinktionskoeffizienten von Chlordioxyd auf die reziproken Wellenlängen, so ergeben sich 16 nahezu äquidistante Streifen. Wie die Fig. 2 zeigt, liegen die Maxima und Minima der Absorption angenähert auf symmetrischen Glockenkurven, für die folgende Gleichungen aufgestellt werden konnten:

$$\log \varepsilon_{max} = 3{\cdot}076 - \left[\frac{1{\cdot}512}{\lambda\ (\text{in}\ \mu)} - 4{\cdot}24\right]^2,$$

$$\log \varepsilon_{min} = 2{\cdot}945 - \left[\frac{1{\cdot}781}{\lambda\ (\text{in}\ \mu)} - 4{\cdot}95\right]^2.$$

Die Wellenlängen der Maxima entsprechen einem Teil der von Finkelnburg und Schumacher[1]) für gasförmiges ClO_2 festgestellten

[1]) Finkelnburg und Schumacher, Z. physik. Chem. Bodenstein-Festband (1931) 704.

Bandkanten. Aus den von DICKINSON und JEFFREYS[1]) angegebenen Daten errechneten sich in genügender Übereinstimmung mit Tabelle 14 folgende Werte:

$$\varepsilon_{4358\,Å} = 189 \quad \text{und} \quad \varepsilon_{4047\,Å} = 575.$$

Die von GOODEVE und WALLACE für gasförmiges Cl_2O gefundenen Extinktionen, die sich auf Gasdrucke von 1 mm und nicht auf Konzentrationen beziehen, sind nicht unmittelbar mit den vorliegenden Werten der Tabelle 15 vergleichbar.

IV. Das Verhalten von Chlordioxyd, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff, im Licht.

Da die Extinktionsmessungen an Chlordioxyd ein breites und intensives Absorptionsgebiet im Ultraviolett mit einem Maximum bei $\sim 355\ m\mu$ ergaben, wurden die Versuche, die nur orientierend gedacht waren, mit der ungefilterten Strahlung einer stabförmigen Uviollampe bei Zimmertemperatur ausgeführt. Die Versuchsröhren waren im Abstand von 20 cm zylindermantelförmig um die axiale Lichtquelle angeordnet. Das dünnwandige Glas liess die Strahlung bis zu $\sim 300\ m\mu$ ohne wesentliche Schwächung durch. Eine Filterwirkung des entstehenden Chlors war nicht zu befürchten, da dessen Extinktion neben der des Chlordioxyds nur von untergeordneter Bedeutung war (Chlor: $\varepsilon_{366} = 27$, $\varepsilon_{334} = 65$, $\varepsilon_{313} = 53$). Ein Schütteln der Röhren erfolgte deshalb nur von Zeit zu Zeit von Hand. Der Gasraum der Röhren war, um dessen unerwünschte Belichtung zu vermeiden, mit Stanniol abgedeckt. Die bestrahlte Fläche der Röhren (von ziemlich konstantem Querschnitt) betrug etwa 4 cm^2. Nach beendeter Belichtung wurden die einzelnen Röhren in früher beschriebener Weise (siehe Teil I, Abschn. I, 2) alsbald analysiert, um jede weitere Zersetzung im Dunkeln auszuschalten.

1. Die Dunkelreaktion belichteter (*b*)-Lösungen.

Wie bereits erwähnt, zersetzt sich belichtetes gasförmiges und gelöstes Chlordioxyd im Dunkeln weiter. Zur Klärung der Frage, ob und wieweit diese induzierte Dunkelzersetzung sich der eigentlichen Photolyse überlagert, wurde ihr Reaktionsverlauf, ihre Ursache und Abhängigkeit von der Belichtung ermittelt.

---

[1]) DICKINSON und JEFFREYS, loc. cit.

a) Der Reaktionsverlauf und seine Abhängigkeit von der Belichtung.

In mehreren Versuchsreihen mit variierter Belichtung wurde die Dunkelzersetzung von (*b*)-Lösungen gemessen. Die erste Röhre jeder Reihe wurde sofort nach beendeter Belichtung analysiert. Dieser Zeitpunkt wurde als Beginn der Dunkelreaktion gewählt, da die Dunkelreaktion während des Belichtens wegen ihrer Langsamkeit und der kurzen Dauer vernachlässigt werden konnte.

Tabelle 16. Dunkelzersetzung belichteter (*b*)-ClO_2-Lösungen.

Std.	ClO_2 Mol/Liter	Cl g-Atome/Liter	$k = -\frac{d[ClO_2]}{dt[ClO_2]^{4/3}}$	Ordnung der Reaktion
	1. Versuchsreihe: 0·117 Mole ClO_2/Liter; 0·003 g-Atome Cl/Liter. Belichtungsdauer 40 Minuten.			
0	0·102	0·023		
20	0·049	0·074	$0{\cdot}88 \cdot 10^{-1}$	
44	0·023	0·099	0·98	
			im Mittel $0{\cdot}93 \cdot 10^{-1}$	1·21
	2. Versuchsreihe: 0·117 Mole ClO_2/Liter; 0·003 g-Atome Cl/Liter. Belichtungsdauer 20 Minuten.			
0	0·111	0·012		
20	0·050	0·072	$0{\cdot}96 \cdot 10^{-1}$	
44	0·025	0·097	0·86	
			im Mittel $0{\cdot}91 \cdot 10^{-1}$	1·40
	3. Versuchsreihe: 0·119 Mole ClO_2/Liter; 0·003 g-Atome Cl/Liter. Belichtungsdauer 20 Minuten.			
0	0·111	0·014		
20	0·067	0·060	$0{\cdot}58 \cdot 10^{-1}$	
43	0·040	0·085	0·60	
			im Mittel $0{\cdot}59 \cdot 10^{-1}$	1·25
	4. Versuchsreihe: 0·119 Mole ClO_2/Liter; 0·003 g-Atome Cl/Liter. Belichtungsdauer 10 Minuten.			
0	0·116	0·008		
20	0·067	0·058	$0{\cdot}63 \cdot 10^{-1}$	
43	0·042	0·083	0·55	
			im Mittel $0{\cdot}59 \cdot 10^{-1}$	1·56
	5. Versuchsreihe: 0·155 Mole ClO_2/Liter; 0·001 g-Atome Cl/Liter. Belichtungsdauer 1 Minute.			
0	0·154	0·000		
20	0·081	0·076	$0{\cdot}66 \cdot 10^{-1}$	
44	0·040	0·117	0·78	
			im Mittel $0{\cdot}72 \cdot 10^{-1}$	1·14
				im Mittel 1·31

Die in Tabelle 16 wiedergegebenen Versuche lassen schon bei oberflächlicher Betrachtung erkennen, dass die induzierte Dunkelzersetzung trotz eines Belichtungsintervalles von 1:40 in allen Reihen annähernd gleich schnell verlief.

b) Die Ursache der Dunkelzersetzung.

Als Erklärung für die Ursache der Dunkelzersetzung von belichtetem, gasförmigem Chlordioxyd geben BOOTH und BOWEN[1]) an, es sei „nicht unwahrscheinlich, dass Chlormonoxyd gebildet wird, wenn Licht auf Chlordioxyd einwirkt".

Für die photolytische Bildung von Chlormonoxyd aus Chlordioxyd ist nun der folgende Versuch überzeugend. Da kristallisiertes Barythydrat $Ba(OH)_2, 8\,H_2O$ die Eigenschaft besitzt, mit Cl_2O rasch, mit ClO_2 dagegen nur sehr langsam zu reagieren, wurde eine (*b*)-ClO_2-Lösung damit beschickt, danach 1 bzw. 15 Minuten lang belichtet und anschliessend im Dunkeln unter dauerndem Schütteln aufbewahrt.

Tabelle 17.

Belichtete (*b*)-ClO_2-Lösung mit $Ba(OH)_2, 8\,H_2O$ geschüttelt.

Nr.	Std.	ClO_2 Mol/Liter	Cl g-Atome/Liter
1. Kontrollösung unbelichtet und ohne Baryt geschüttelt.			
1	17	0·244	0·008
2	41	0·245	0·004
3	67	0·247	0·002
2. Lösung: 1 Minute belichtet und mit Baryt geschüttelt.			
4	0	0·244	0·005
5	17	0·241	0·006
6	41	0·246	0·004
7	67	0·246	0·004
3. Lösung: 15 Minuten belichtet und mit Baryt geschüttelt.			
8	0	0·239	0·012
9	17	0·238	0·006
10	41	0·234	0·012
11	67	0·237	0·010

Es fand unter diesen Umständen keinerlei nachträgliche Zersetzung im Dunkeln statt, ebensowenig wie bei dem Versuch mit einer unbelichteten (*b*)-ClO_2-Lösung, der Cl_2O zugesetzt worden war und die gleichfalls mit Baryt geschüttelt wurde (vgl. Teil I, Abschn. II, 1b, Tabelle 10).

[1]) BOOTH und BOWEN, loc. cit.

c) Die Kinetik der durch Belichtung induzierten Dunkelreaktion.

Die Berechnung der Reaktionsordnung aus den Versuchen der Tabelle 16 nach der Formel (2) (siehe Teil I), die unter der Annahme erfolgte, dass Cl_2O konstant ist, ergab im Mittel $1{\cdot}3_1 \pm 0{\cdot}0_8$, so dass die auffällige Tatsache besteht, dass für die Dunkelzersetzung belichteter (*b*)-ClO_2-Lösungen, ebenso wie für die Dunkelzersetzung von (*u*)-ClO_2-Lösungen die Gleichung (9)

$$-\frac{d[ClO_2]}{dt} = k[ClO_2]^{4/3}$$

gilt, was als ein weiterer Analogieschluss für die photolytische Bildung von Chlormonoxyd aus Chlordioxyd gedeutet werden darf.

Die k-Werte sind in Tabelle 16 angeführt. Sie liegen zwar durchgängig über dem bereits früher für den Reaktionsverlauf für (*u*)-Lösungen gefundenen Durchschnittswert von $0{\cdot}52 \cdot 10^{-1}$ (vgl. Teil I, Abschn. II, 3, Tabelle 13), doch nähern sie sich bei den Versuchen mit abnehmender Belichtung diesem Wert.

Die photochemische Bildung von Chlormonoxyd bei Belichtung von (*b*)-ClO_2-Lösungen bringt nun eine einfache Erklärung für die scheinbare Unabhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von der Belichtung. Da nach der früher aufgestellten Gleichung (7)

$$-\frac{d[ClO_2]}{dt} = k[ClO_2]^{4/3}[ClO_2]^{1/3}$$

die Dunkelzersetzung von Chlordioxyd proportional $\sqrt[3]{(Cl_2O)}$ verläuft, lässt sich auch nur bei erheblicher Bildung von Monoxyd eine merkliche Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit erwarten.

Dass die photochemische Bildung von Chlormonoxyd keine allzu grosse sein kann, geht aus folgender Überlegung hervor:

1. müssen mindestens 2 Molekeln ClO_2 zerfallen, um eine Molekel Cl_2O bilden zu können, und

2. unterliegt das sekundär gebildete Cl_2O im Lichte ebenfalls der Zersetzung[1]).

Mit dieser Überlegung steht auch die Berechnung der Monoxydkonzentration im Einklang: Cl_2O bildet sich — wiederum in Übereinstimmung mit den Verhältnissen bei natürlichen (*u*)-ClO_2-Lösungen — in einer Konzentration von $\approx 0{\cdot}001$ Mol/Liter.

[1]) Bereits von Balard entdeckt (Ann. Chim. Physique (2) **57** (1834)).

In diesem Zusammenhange ist es bemerkenswert, dass andererseits auch photochemische Bildung von ClO_2 aus Cl_2O festgestellt worden ist, und zwar aus gasförmigem Monoxyd von BODENSTEIN und KISTIAKOWSKY[1]), und aus in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem von DICKINSON und JEFFREYS[2]). Es scheint demnach ein photochemisches „Gleichgewicht" zwischen beiden Chloroxyden zu bestehen, das aber durch irreversible Dunkelreaktionen gestört wird.

2. Die Photolyse von Chlordioxyd, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff.

a) Die Kinetik der Photolyse.

In einer Reihe von Versuchen, in denen die Anfangskonzentrationen zwischen 0·140 und 0·220 Mol/Liter lagen, wurde das Chlordioxyd teilweise bis zu 90% seiner Anfangskonzentration zersetzt. Die angewandten Lösungen wurden auf ihre Dunkelbeständigkeit geprüft.

Der Zersetzungsverlauf war über 70% der Gesamtzersetzung praktisch unabhängig von der Konzentration. Ein derartiger Verlauf (nullter Ordnung) war nach der starken Extinktion des Dioxyds vorauszusehen.

Da die Versuchsröhren nicht genau dimensioniert waren, unterlagen die absoluten Werte einer erheblichen Streuung und sollen deshalb nicht angeführt werden. Von einiger Bedeutung kann folgende Zahl sein, die sich aus den Dimensionen der Gefässe errechnet. Beim Abstand von 20 cm von der Uviollampe, die mit 3 A betrieben wurde, wurden $\sim$ 0·03 mMol ClO_2 pro Stunde und Quadratzentimeter senkrecht bestrahlter Fläche zersetzt.

Die durch die Bildung von Chlormonoxyd auftretende Dunkelreaktion wurde nicht berücksichtigt, da sie in ihrem Anfangsstadium, wo sie ihre grösste Geschwindigkeit besitzt, immer noch fünfmal langsamer verläuft als die Photolyse.

Bei absichtlichem Zusatz einer fast äquivalenten Menge Chlor zur Chlordioxydlösung konnte keine merkliche Änderung der Ergebnisse beobachtet werden, was bei der geringen Extinktion des Chlors naheliegend ist.

b) Nebenerscheinungen und mögliche Fehlerquellen.

Bei zunehmender Belichtung, vor allem dann, wenn der Gasraum der Röhren mitbelichtet wurde, konnte eine auffällige Abnahme

[1]) BODENSTEIN und KISTIAKOWSKY, Z. physik. Chem. **116** (1925) 372.

[2]) DICKINSON und JEFFREYS, loc. cit.

des Gesamtchlorgehaltes (erkennbar an einem deutlichen, methodisch nicht bedingten Rückgang der sonst annähernd konstanten Werte der Rhodantitration) festgestellt werden. Dieser Verlust konnte ~ 10% betragen (siehe Teil I, Abschn. I, 3). Ausserdem traten beim Zerschlagen dieser Versuchsröhren schwer absorbierbare Nebel, sowie ein intensiver, von Chlor und Chlordioxyd deutlich verschiedener Geruch auf, und der Tetrachlorkohlenstoff, der sich nach dem Schütteln mit der Ferrosulfatlösung sonst vollkommen klar abschied, blieb auch bei langandauerndem Schütteln stark getrübt. Parallelversuche mit Chlorlösungen zeigten keine dieser Erscheinungen. Ganz ähnliche Beobachtungen machten kurz zuvor SCHUMACHER und STIEGER[1]) beim thermischen Zerfall von gasförmigem ClO_2 in Glasgefässen und erklären sie mit der Bildung eines komplizierten Siliciumchlorids (Si_6Cl_{14}). Da eigene Versuche ergaben, dass dieser Verlust beim Belichten der Lösung allein geringfügig war, wurde dieser Fehler vernachlässigt.

[1]) SCHUMACHER und STIEGER, Z. physik. Chem. (B) **7** (1930) 363.

Elektrophoresegeschwindigkeit und elektrische Leitfähigkeit bei hydrophoben Kolloiden.

Von

A. J. Rutgers und **J. Th. G. Overbeek.**

(Mitteilung aus dem Laboratorium voor physische scheikunde der Ryks universiteit Gent.)

(Eingegangen am 2. 6. 36.)

§ 1. Es wird an die bekannte Paradoxie erinnert, daß für viele Sole die aus der Elektrophoresegeschwindigkeit berechnete Teilchenladung um einige Größenordnungen kleiner herauskommt als die Ladung, welche man aus Leitfähigkeitsmessungen berechnet. Der übliche Erklärungsversuch wird kritisiert.

§ 2. Für ein Kolloidteilchen wird folgendes Modell vorgeschlagen: Das zentrale Teilchen sei umgeben durch eine festhaftende Wasserschicht („SMOLUCHOWSKI-Schicht"); die Gegenionen in dieser Schicht seien frei beweglich in bezug auf das festsitzende Wasser; weiter draußen befinden sich die übrigen Gegenionen im freien Wasser.

§ 3. Für dieses neue Modell wird die Elektrophoresegeschwindigkeit berechnet; dieses geschieht in zwei Schritten: Erst einmal wird die Geschwindigkeit auf Grund des STOKESschen Gesetzes berechnet; dann wird diese Geschwindigkeit korrigiert für den Elektrophoreseeffekt der Gegenionenatmosphäre; für das neue Modell kommt die alte HELMHOLTZ-DEBYE-HÜCKELsche Formel heraus; die Elektrophoresegeschwindigkeit wird bestimmt durch die Ladung der Gegenionen, welche sich im freien Wasser befinden.

§ 4. Für das neue Modell wird die elektrische Leitfähigkeit berechnet; es zeigt sich, daß scheinbar alle Gegenionen, sowohl diejenige der SMOLUCHOWSKI-Schicht als die im freien Wasser, sich mit ihrer ganzen Beweglichkeit am Elektrizitätstransport beteiligen. Aus der Leitfähigkeit berechnet man also eine andere Ladung als aus der Elektrophoresegeschwindigkeit; damit ist die Lösung der Paradoxie gegeben.

§ 5. Für das zentrale Teilchen wird der Relaxationseffekt diskutiert; für die Gegenionenatmosphäre werden die verschiedenen elektrophoretischen Effekte und deren Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit berechnet.

§ 1. In der kolloidchemischen Literatur befaßt man sich eingehend mit folgender Paradoxie: Die „freie" Ladung der Kolloidteilchen, wie man sie aus ihrer Elektrophoresegeschwindigkeit (E.G.) berechnet, ist für viele Sole um einige Größenordnungen kleiner als die, welche man aus der elektrischen Leitfähigkeit (Lf.) der Sole berechnet. So sagen PAULI-VALKO[1]): „Wir sehen ausnahmslos, daß

[1]) PAULI-VALKO, Elektrochemie der Kolloide. S. 275.

die Ladungszahl, welche man dem Kolloidion auf Grund seiner Teilchengröße und Wanderungsgeschwindigkeit zuschreiben würde, nicht nur einen Bruchteil der von ihm wirklich getragenen Gesamtladung, sondern auch der freien Ladung der Gegenionen beträgt." Und etwas weiter[1]): „Wenn wir annehmen, daß die analoge Berechnung nach MÜLLER auch für die in der obigenTabelle mitgeteilten Sole ähnliche Resultate liefern würde, dann wäre die Kluft zwischen den elektrochemisch ermittelten und den berechneten Werten der Ladung kaum überbrückbar. Bei den Edelmetallsolen wächst dieser Widerspruch noch ganz gewaltig an." Und schließlich:[2]) „Beim Vergleich der experimentellen Werte der Kolloidsalzleitfähigkeiten mit den auf Grund der Beziehung der Teilchengröße und Wertigkeit berechneten, ... stellt man ... eine Abweichung in dem Sinne fest, daß die experimentellen Werte der Kolloidsalzleitfähigkeit um Größenordnungen höher liegen. Worin die Ursache dieser Diskrepanz gelegen ist, wissen wir vorläufig nicht."

An Versuchen, einen Ausweg aus dieser Schwierigkeit zu finden, hat es nicht gefehlt. Im allgemeinen beruhen diese auf folgender Überlegung: Aus der gemessenen E.G. v_0 berechnet man das elektrokinetische ζ-Potential mit Hilfe der HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKI-DEBYE-HÜCKELschen Gleichung[3])

$$v_0 = DE\,\zeta/6\,\pi\,\eta. \tag{1}$$

Wir haben als Zahlenfaktor 6 gewählt; damit lassen wir also in dieser Abhandlung die interessanten Resultate HENRYS[4]) außer acht.

Wenn man sich erlaubt, diejenigen Näherungen einzuführen, die für die DEBYE-HÜCKELsche[5]) Theorie der starken Elektrolyte charakteristisch sind, so findet man folgenden Zusammenhang zwischen ζ-Potential und Teilchenladung ne

$$ne = D\zeta R\,(1+\varkappa R). \tag{2}$$

In dieser Gleichung ist R der Radius des Teilchens, und $\varkappa$ die reziproke Länge aus der Elektrolyttheorie. Aus der Gleichung (2) ist ersichtlich, daß man bei einem bestimmten Wert von ζ noch jeden erwünschten Wert für die Ladung bekommen kann, wenn man

---

[1]) loc. cit., S. 276. [2]) loc. cit., S. 280. [3]) v. SMOLUCHOWSKI, M., Graetz' Handbuch II, 1921. S. 381. DEBYE, P. und HÜCKEL, E., Physik. Z. **25** (1924) 49, 204. [4]) HENRY, D. C., Proc. Roy. Soc. London (A) **133** (1931) 106. [5]) DEBYE, P. und HÜCKEL, E., Physik. Z. **24** (1923) 185, 305.

für den Faktor $(1+\varkappa R)$ einen genügend großen Wert einsetzt. In dieser Weise gelingt es in der Tat, die elektrophoretische Ladung an die aus der Leitfähigkeit ermittelten Ladung anschließen zu lassen. Das Unglück ist nur, daß man auf diese Weise zu ganz absurden Werten von $\varkappa$ geführt wird. Wir sind dann auch der Meinung, daß der Grund der Schwierigkeit tiefer liegt, und gesucht werden muß in dem zugrunde gelegten Modell.

§ 2. In den bisherigen Betrachtungen wurde, wohl in Anlehnung an STERN[1]) angenommen, daß die Gegenionen der STERN-Schicht unbeweglich mit dem Kolloidteilchen verbunden sind. Jedoch stehen viele Beobachtungen mit dieser Annahme im Widerspruch. So haben VERWEY und KRUYT[2]) wahrgenommen beim AgJ-Sol, daß zugefügte Pb^{2+}-Ionen praktisch keine Zeit brauchten, ihre Plätze in der Doppelschicht einzunehmen. Wir schlagen also folgendes Modell vor: Die Ladung des zentralen Teilchens sei $(n+n')e$; eine Flüssigkeitshülle hafte fest an der Wand des zentralen Teilchens, die „SMOLUCHOWSKI-Schicht"; da draußen befinde sich das freie Wasser. Die Gegenionen hat man früher, mit Rücksicht auf direkte Messungen der Doppelschichtkapazität, eingeteilt in eine STERN-Schicht und eine GOUY-Schicht. Für unser Problem ist nur ihre Verteilung über die SMOLUCHOWSKI-Schicht und das freie Wasser wichtig. Wir nehmen an: In der FREUNDLICH-Schicht befinden sich n', im freien Wasser n-Gegenionen (Ladung $-n'e$ bzw. $-ne$). Und zwar denken wir uns alle Gegenionen frei beweglich, die in der SMOLUCHOWSKI-Schicht also frei beweglich in bezug auf das festhaftende Wasser. Ohne Zweifel befindet sich die STERN-Schicht (welcher Ausdruck, ebenso wie die GOUY-Schicht, sich auf die Ionen bezieht), innerhalb der SMOLUCHOWSKI-Schicht (welcher Ausdruck sich auf die Flüssigkeit bezieht). Auf diese Weise kann man schon einen Eindruck gewinnen über die zu erwartende Größe von n' und n[3]).

Der Vollständigkeit halber sei bemerkt, daß unser Begriff „Ladung" sich am besten deckt mit dem PAULI-VALKOschen Begriff der

[1]) STERN, O., Z. Elektrochem. **30** (1924) 508. Vgl. i. B. S. 510: „... während andererseits die Existenz der elektrokinetischen Erscheinungen zeigt, daß ein Teil der negativen Belegung gegen die Grenzfläche verschiebbar ist." [2]) VERWEY, E. J. W. und KRUYT, H. R., Z. physik. Chem. (A) **167** (1934) 312. [3]) Zur Erklärung der Oberflächenleitung haben F. URBAN, H. L. WHITE und E. A. STRASSNER (J. physic. Chem. **39** (1935) 311 und 331) ein ähnliches Bild entworfen.

„freien" Ladung[1]); auch wir sind auf die Möglichkeit vorbereitet, aus der Zusammensetzung des Kolloids oder aus titrimetrischen Messungen einen größeren Ladungswert zu errechnen, weil das Kolloid, so wie es vorliegt, nicht vollständig dissoziiert zu sein braucht. Die so gefundene Ladung nennen PAULI-VALKO die „Gesamtladung". Für unser Problem, die E.G. und die Lf. ist nur die Ladung und die Verteilung der Gegenladung über die SMOLUCHOWSKI-Schicht und das freie Wasser von Interesse.

§ 3. Es ist klar, daß E.G. und Lf. für das neue Modell neu berechnet werden müssen. In der Arbeit von DEBYE und HÜCKEL[2]) verläuft die Berechnung der E.G. in zwei Schritten: Erst einmal wird aus Ladung, Feldstärke, Teilchenradius und innerer Reibung auf Grund des STOKESschen Gesetzes die Geschwindigkeit des Teilchens berechnet; für das alte Modell (festhaftende STERN-Gegenionen, deren Anzahl n' sei) findet man

$$k = \{(n+n')\,e - n'e\}\,E = ne\,E, \tag{3}$$

$$v_0' = \frac{k}{6\pi\eta R} = \frac{neE}{6\pi\eta R}, \tag{4}$$

für das neue

$$k = (n+n')eE. \tag{5}$$

Der zweite Schritt besteht in der Berechnung der Bremswirkung der Gegenionen (des sogenannten Elektrophoreseeffektes). Weil für unser Modell die Gegenionen über zwei hydrodynamisch verschiedene Medien verteilt sind, müssen wir unterscheiden:

A. Die Bremswirkung der Gegenionen der SMOLUCHOWSKI-Schicht.

B. Die Bremswirkung der Gegenionen im freien Wasser.

Für die n'-Gegenionen der SMOLUCHOWSKI-Schicht gilt: Ihre Bewegung ist gleichförmig, die totale auf sie wirkende Kraft also gleich Null. Die Reibungskraft, von dem Wasser auf ein Ion ausgeübt, ist also entgegengesetzt gleich der vom Felde ausgeübten Kraft $-eE$. Wegen Aktion = Reaktion übt dann das Ion eine Kraft $-eE$ aus auf das Wasser, und damit auf das zentrale Teilchen, weil das Wasser fest damit verbunden ist. Zusammen mit der Kraft (5) finden wir also

$$k = (n+n')eE - n'eE = neE, \tag{6}$$

$$v_0' = neE/6\pi\eta R. \tag{7}$$

---

[1]) PAULI-VALKO, loc. cit., S. 73. [2]) DEBYE, P. und HÜCKEL, E., Physik. Z. **25** (1924) 49, 204.

Für die E.G. ist es also belanglos, ob die Gegenionen der SMOLUCHOWSKI-Schicht als fest oder frei angenommen werden.

Jetzt muß noch die Bremswirkung der Gegenionen im freien Wasser untersucht werden. Für diese Berechnung könnten wir einfach auf die Arbeit von DEBYE und HÜCKEL[1]) verweisen. Wir glauben aber, die Rechnung in sehr elementarer Weise durchgeführt zu haben, und deshalb möge unsere Ableitung hier mitgeteilt werden:

Wir schicken einige Bemerkungen voraus über die POISSONsche Gleichung

$$\Delta\psi = -\frac{4\pi}{D}\cdot\varrho \tag{8}$$

oder aber

$$4\pi\varrho = -D\Delta\psi. \tag{9}$$

Weiter gilt, wenn nur Kugelsymmetrie in Betracht kommt

$$\Delta\psi = \frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(r\psi) \tag{10}$$

und auch

$$\Delta\psi = \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi}{dr}\right). \tag{11}$$

Wenn die elektrische Dichte in einer Distanz r gleich $\varrho(r)$ ist, so übt das Feld auf eine Kugelschale vom Radius r eine Kraft dk aus

$$dk = 4\pi r^2\varrho(r)E\,dr. \tag{12}$$

Diese Kraft teilt der Kugelschale, und damit der Wasserkugel, deren Begrenzung sie ist, den Geschwindigkeitsbeitrag dU[2]) mit

$$dU = \frac{dk}{6\pi\eta r} = \frac{E}{6\pi\eta}4\pi r\varrho(r)dr. \tag{13}$$

Mit Hilfe von (9) und (10) findet man

$$dU = -\frac{DE}{6\pi\eta}\frac{d^2}{dr^2}(r\psi)\,dr \tag{14}$$

$$U = \int_R^{\sim} dU = -\frac{DE}{6\pi\eta}\frac{d}{dr}[(r\psi)]_R^{\sim} = \frac{DE}{6\pi\eta}\frac{d}{dR}(R\psi). \tag{15}$$

Diese Geschwindigkeit U hat man zu v_0' [Gleichung (7)] zu addieren, um die E.G. v_0 zu erhalten:

$$v_0 = v_0' + U. \tag{16}$$

Die in (7) vorkommende Ladung ne muß jetzt noch ausgedrückt werden in ψ. Es gilt:

$$-ne = \int_R^{\sim} 4\pi r^2\varrho(r)\,dr. \tag{17}$$

---

[1]) DEBYE, P. und HÜCKEL, E., Physik. Z. **25** (1924) 49, 204. [2]) Vgl. L. ONSAGER (Physik. Z. **27** (1926) 388), wo diese Methode benutzt wird, um den Elektrophoreseeffekt bei Elektrolyten zu berechnen.

Mit Hilfe von (9) und (11) findet man

$$-ne = -\int_R^{\infty} D \frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d\psi}{dr}\right) dr = DR^2 \frac{d\psi}{dR}, \tag{18}$$

$$v_0' = -\frac{DER}{6\pi\eta} \frac{d\psi}{dR}. \tag{19}$$

Aus (16), (15) und (19):

$$v_0 = -\frac{DER}{6\pi\eta} \frac{d\psi}{dR} + \frac{DE}{6\pi\eta} \frac{d}{dR}(R\psi) = \frac{DE\psi_R}{6\pi\eta} = \frac{DE\zeta}{6\pi\eta}. \tag{20}$$

Wir sind für das neue Modell für die E.G. zum alten HELMHOLTZ-DEBYE-HÜCKELschen Resultat gelangt. Bis jetzt ist nirgends von einer speziellen Form der Funktion $\psi(r)$ Gebrauch gemacht. Nur sollen im Unendlichen $d/dr\,(r\psi)$ und $r^2(d\psi/dr) = 0$ werden.

Wenn man einen Schritt weiter gehen will, und die K.G. ausdrücken will als Funktion der Ladung (ne), muß man diese Allgemeinheit preisgeben. Wir setzen

$$\psi(r) = A\frac{e^{-\varkappa r}}{r}. \tag{21}$$

Dann gilt

$$\frac{d\psi}{dr} = -A\frac{e^{-\varkappa r}}{r^2} - \varkappa A\frac{e^{-\varkappa r}}{r}, \tag{22}$$

$$r\frac{d\psi}{dr} = -(1+\varkappa r)\psi, \tag{23}$$

$$R\frac{d\psi}{dR} = -(1+\varkappa R)\zeta. \tag{24}$$

Aus (18) und (24) folgt:

$$ne = D\zeta R\,(1+\varkappa R) \tag{25}$$

in Übereinstimmung mit (2).

Aus (20) und (25) folgt schließlich noch

$$v_0 = \frac{neE}{6\pi\eta R}\,\frac{1}{1+\varkappa R}. \tag{26}$$

Unter den üblichen Versuchsbedingungen ($\varkappa = 10^5$, $R = 2\cdot 10^{-6}$) ist $1+\varkappa R$ nicht sehr von 1 verschieden. Man kann also sagen, daß man bei der Messung der E.G. die Ladung $(-ne)$ der Gegenionen im freien Wasser bestimmt.

§ 4. Die elektrische Leitfähigkeit σ ist definiert durch die Gleichung

$$I = \sigma E. \tag{27}$$

Wir berechnen jetzt den Leitfähigkeitsbeitrag von einem Kolloidteilchen und seinen Gegenionen. Die Ladung des zentralen Teilchens,

an das keine Gegenionen haften, ist $(n+n')e$; der Elektrizitätstransport durch das zentrale Teilchen I_1 beträgt

$$I_1=(n+n')ev_0. \tag{28}$$

Die Geschwindigkeit u der Gegenionen in bezug auf das umgebende Wasser beträgt

$$u=-\frac{eE}{6\pi\eta a}, \tag{29}$$

wo a der Radius des Gegenions ist[1]).

Der Elektrizitätstransport durch die Gegenionen der SMOLUCHOWSKI-Schicht (Ladung $-n'e$, Geschwindigkeit v_0+u) beträgt

$$J_1=-n'e\,(v_0+u). \tag{30}$$

Der Elektrizitätstransport durch die Gegenionen im freien Wasser beträgt, wenn wir einen Augenblick von ihrer wechselseitigen Beeinflussung absehen

$$J_2=-neu. \tag{31}$$

Für den totalen Strom finden wir

$$\left.\begin{aligned} I=I_1+J_1+J_2&=(n+n')ev_0-n'e(v_0+u)-neu\\ &=nev_0-(n+n')eu. \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Beide Terme des rechten Gliedes der Gleichung (32) sind positiv; v_0 und u sind gewöhnlich von derselben Größenordnung; nur wenn das H-Ion als Gegenion auftritt, ist u zehnmal größer als v_0.

Man kann die Gleichung (32) so interpretieren, daß der totale Strom I sich scheinbar zusammensetzt aus einem Beitrag des zentralen Teilchens, das mit seiner elektrophoretischen Geschwindigkeit v_0 seine elektrophoretische Ladung ne transportiert, und einem Beitrag der Gegenionen, die alle einfach mit ihrer ganzen Geschwindigkeit u ihre Ladung $-e$ transportieren. Aus der gemessenen Leitfähigkeit kann man also nach Abzug des (aus E.G. Messungen zu bestimmenden) Termes nev_0 die Größe $(n+n')eu$, und wenn die Art der Gegenionen und damit u bekannt ist, $n+n'$ bestimmen.

Wenden wir unser Resultat an auf einen konkreten Fall; dazu wählen wir einen der schlimmsten Fälle, die in der Literatur vorliegen: Das von PAULI und FUCHS, und WINTGEN studierte Goldsol[2]). Für dieses Sol berechnet man aus der E.G. eine Ladungszahl 30, aus

[1]) Man könnte eventuell einer abgeänderten Beweglichkeit der Ionen in der SMOLUCHOWSKI-Schicht Rechnung tragen, indem man für die Ionen in dieser Schicht

$$u=-eE/6\pi\eta' a \tag{29a}$$

setzt. [2]) PAULI-VALKO, S. 497ff.

der Lf. 40000. „Die Abweichung beträgt mehr als das 1000fache“[1]). Nach unserer Auffassung bedeuten diese Meßresultate, daß von der Gegenladung von 40000 Elementarladungen ungefähr 0·1 % im freien Wasser sitzt, und der Rest sich in der SMOLUCHOWSKI-Schicht befindet. Bei Solen mit hoher Teilchenladung scheint immer nur ein verschwindend kleiner Prozentsatz der Gegenionen sich im freien Wasser zu befinden, und immer fast alles in der SMOLUCHOWSKI-Schicht. Warum das so ist, wissen wir nicht, so lange wir theoretisch nicht die Kräfte kennen, welche das Verteilungsgleichgewicht über STERN-Schicht und GOUY-Schicht bestimmen. Umgekehrt kann man sagen, daß man mit Hilfe der hier gegebenen Betrachtung, falls sie richtig ist, in der Bestimmung der E.G. und der Lf. ein Mittel hat, von der experimentellen Seite her nähere Einsicht in diese Kräfte zu gewinnen.

§ 5. Zum Schluß seien hier noch einige Verfeinerungen der Berechnung mitgeteilt. Für die E.G. erhebt sich die Frage, ob nicht der Relaxationseffekt der Gegenionenatmosphäre berücksichtigt werden kann. Dieser Effekt, der mit dem Quadrat der Teilchenladung, in unserem Falle also mit $(n+n')^2$ wächst, droht sogar sehr wichtig zu werden. Einer exakten Behandlung widerstrebt aber folgende fundamentelle Schwierigkeit: Der Relaxationseffekt ist eine Folge der Störung in der Kugelsymmetrie der Gegenionenverteilung durch die Wanderung des zentralen Teilchens. Von den Kräften aber, die die Wiederherstellung der Kugelsymmetrie anstreben, ist die wichtigste, die, welche die Anhäufung der Gegenionen in der STERN Schicht bewirkt, fast unbekannt. Deshalb haben wir unsere Versuche, den Relaxationseffekt abzuschätzen, vorläufig aufgegeben.

Im § 4 wurde bei der Berechnung der E.G. des zentralen Teilchens dem Umstand Rechnung getragen, daß die umgebende Wasserhülle entgegengesetzt geladen ist, und dadurch sich in entgegengesetzter Richtung bewegt. In der DEBYE-HÜCKELschen Theorie der starken Elektrolyte hat man diesen „Elektrophoreseeffekt“ nur für Ionen der einen Sorte zu berechnen; das Resultat kann dann sogleich auf die anderen Ionen angewandt werden. Dies ist nicht der Fall für ein Kolloidteilchen und seine Gegenionen; auf Grund des großen

[1]) PAULI und FUCHS erwähnen die Möglichkeit, daß infolge des Auftretens von Amikronen die Zahl 40000 zu hoch ist. Man müßte aber sehr unwahrscheinliche Annahmen über Zahl und Größe dieser Amikronen machen, um nur damit die Diskrepanz verschwinden zu lassen.

Unterschiedes, der zwischen einem Kolloidion und seinem Gegenion besteht. Für die Gegenionen müssen wir also separat berechnen, wie sehr ihre Bewegung durch ihre wechselseitige Beeinflussung verstärkt, und wie sehr sie durch das zentrale Teilchen geschwächt wird.

Wir fassen die Gegenionenladung in Kugelschalen zusammen und berechnen für eine Schale den Geschwindigkeitsbeitrag dU, den sie auf Grund von Gleichung (13) erhält. Der Betrag dU wird vollständig mitgeteilt an die umschlossene Wasserkugel und die darin befindliche Gegenionenladung, was zu einem Strombeitrag dJ_3 Anlaß gibt; Integration über alle Kugelschalen gibt J_3.

Aber der Geschwindigkeitsbeitrag dU beeinflußt auch die außen befindliche Flüssigkeit und ihre Gegenionenladung; dieses führt zu einem Strombeitrag dJ_4 und nach Integration zu einem Strom J_4.

Schließlich beeinflußt die Geschwindigkeit v_0', die das Feld dem zentralen System (Teilchen + SMOLUCHOWSKI-Schicht) erteilt, die umgebende Flüssigkeit und deren Ladung; hieraus berechnet sich der negative Strom J_5.

Die Rechnungen konnten nicht mit der Allgemeingültigkeit vom § 3 durchgeführt werden; wir hatten uns der Gleichung (21) zu bedienen; nach (14) und (21) gilt:

$$dU(r) = -\frac{DEx^2}{6\pi\eta} A e^{-xr} dr. \tag{33}$$

Die innen befindliche Gegenionenladung $g(r)$ beträgt nach (9), (11) und (21)

$$\left.\begin{aligned} g(r) &= \int_R^r 4\pi r^2 \varrho(r) dr = -D\int_R^r \frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d\psi}{dr}\right) dr = -D\left[r^2\frac{d\psi}{dr} - R^2\frac{d\psi}{dR}\right] \\ &= -DA[(1+xR)e^{-xR} - (1+xr)e^{-xr}]. \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

Der Strombeitrag dJ_3 beträgt

$$dJ_3 = g(r)\,dU(r) = \frac{D^2A^2Ex}{6\pi\eta}[(1+xR)e^{-x(R+r)} - (1+xr)e^{-2xr}]dr, \tag{35}$$

$$J_3 = \int_R^\infty dJ_3 = \frac{D^2A^2Ex}{6\pi\eta}\,\frac{2xR+1}{4}\,e^{-2xR}. \tag{36}$$

Berechnung des Stromes J_4:

Eine Kugelschale vom Radius r_1, welche sich bewegt mit einer Geschwindigkeit v_0, erteilt einem außen befindlichen Volumelement (r, ϑ) die Geschwindigkeitskomponente v_x gegeben durch

$$v_x = \frac{v_0 r_1}{4r}\left[3 + \frac{r_1^2}{r^2} + 3\left(1 - \frac{r_1^2}{r^2}\right)\cos^2\vartheta\right]. \tag{37}$$

Für unsere Kugelschale vom Radius r_1 gilt

$$v_0 = dU = -\frac{DE\varkappa^2}{6\pi\eta} A e^{-\varkappa r_1} dr_1. \tag{38}$$

Für den Stromtransport durch die Ladungen aus dem Volumelement

$$d\tau = 2\pi r^2 \sin\vartheta\, d\vartheta\, dr \tag{39}$$

finden wir

$$\left.\begin{aligned} d^3J_4 = &-2\pi r^2 \varrho(r) dr \frac{DAE\varkappa^2}{6\pi\eta} e^{-\varkappa r_1} \\ &dr_1 \frac{r_1}{4r}\left[\left(3+\frac{r_1^2}{r^2}\right)\sin\vartheta + 3\left(1-\frac{r_1^2}{r^2}\right)\cos^2\vartheta\sin\vartheta\right] d\vartheta. \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

Die Integration nach D ergibt:

$$\left.\begin{aligned} d^2J_4 = &-4\pi r^2\varrho(r)dr\frac{DAE\varkappa^2}{6\pi\eta} e^{-\varkappa r_1} dr_1 \frac{r_1}{r} \\ &= -\frac{DAE\varkappa^2}{6\pi\eta} e^{-\varkappa r_1} 4\pi r\varrho(r) dr r_1 dr_1. \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

Aus (9), (10) und (21) folgt:

$$4\pi r\varrho(r) = -D\frac{d^2}{dr^2}(r\psi) = -DA\varkappa^2 e^{-\varkappa r}, \tag{42}$$

$$d^2J_4 = \frac{D^2A^2E\varkappa^4}{6\pi\eta} e^{-\varkappa(r+r_1)} dr r_1 dr_1. \tag{43}$$

Integration nach r von r_1 bis $\sim$ ergibt

$$dJ_4 = \frac{D^2A^2E\varkappa^3}{6\pi\eta} e^{-2\varkappa r_1} r_1 dr_1. \tag{44}$$

Integration nach r_1 von R bis $\sim$ gibt

$$J_4 = \frac{D^2A^2E\varkappa}{6\pi\eta}\frac{2\varkappa R+1}{4} e^{-2\varkappa R}. \tag{45}$$

Berechnung des Stromes J_5:

Das zentrale System erteilt jedem Volumelement (r, ϑ) einen Geschwindigkeitsbeitrag, dessen x-Komponente beträgt

$$U(r,\vartheta) = \frac{neE}{6\pi\eta R}\frac{R}{4r}\left[\left(3+\frac{R^2}{r^2}\right)+3\left(1-\frac{R^2}{r^2}\right)\cos^2\vartheta\right]. \tag{46}$$

Der Strombeitrag wird

$$d^2J_5 = 2\pi r^2\varrho(r)\sin\vartheta\, U(r_1\vartheta) d\vartheta dr. \tag{47}$$

Integration nach ϑ liefert

$$dJ_5 = \frac{neE}{6\pi\eta r} 4\pi r^2\varrho(r) dr = -\frac{neE}{6\pi\eta} DA\varkappa^2 e^{-\varkappa r} dr, \tag{48}$$

$$J_5 = \int_R^{\sim} dJ_5 = -\frac{neE}{6\pi\eta} DA\varkappa e^{-\varkappa R}. \tag{49}$$

Aus (18) folgt:

$$ne = -DR^2 \frac{d\psi}{dR} = DA(1+\varkappa R)e^{-\varkappa R}, \tag{50}$$

$$J_5 = -\frac{D^2A^2\varkappa E}{6\pi\eta}(1+\varkappa R)e^{-2\varkappa R}. \tag{51}$$

Wir finden also den Korrektionsstrom

$$\left.\begin{aligned} J_{\text{korr}} &= J_3 + J_4 + J_5 = \frac{D^2A^2\varkappa E}{6\pi\eta}e^{-2\varkappa R}\left(\frac{1+2\varkappa R}{4} + \frac{1+2\varkappa R}{4} - (1+\varkappa R)\right) \\ &= -\frac{1}{2}\frac{D^2A^2\varkappa E}{6\pi\eta}e^{-2\varkappa R} = -\frac{1}{2}\frac{D^2\varkappa E R^2\zeta^2}{6\pi\eta}. \end{aligned}\right\} \tag{52}$$

Aus (25) und (26) folgt:

$$nev_0 = \frac{D^2ER\zeta^2}{6\pi\eta}(1+\varkappa R). \tag{53}$$

Aus (52) und (53) folgt:

$$J_{\text{korr}} = -\frac{D^2ER\zeta^2}{6\pi\eta}\frac{\varkappa R}{2} = \frac{\varkappa R}{2(1+\varkappa R)}nev_0. \tag{54}$$

Der Korrektionsterm ist also immer negativ und bei kleinen Elektrolytkonzentrationen und üblichen Teilchenradien, wo $\varkappa R$ klein ist im Vergleich mit 1, klein gegen den Gesamtstrom.

Über die Lichtabsorption der Porphyrine. VI[1]).

Von

A. Stern, H. Wenderlein und H. Molvig.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 6. 36.)

Es wurde die Lichtabsorption des Porphins in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt, eine neue Bande im Rot gefunden und festgestellt, daß das Absorptionsspektrum desselben in allen verwendeten Lösungsmitteln sechs Banden im Sichtbaren besitzt. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption ist beim Porphin gering. In Benzol wurde eine teilweise Aufspaltung der Bande II des Absorptionsspektrums festgestellt. Die Fluorescenzspektren in verschiedenen Lösungsmitteln ergaben ebenfalls keine großen Unterschiede. Die Verschiebung der Bandenmaxima, hervorgerufen durch verschiedene Lösungsmittel, ist bei den Absorptionsspektren ähnlich wie bei den Fluorescenzspektren.

Ferner wurden die Absorptionsspektren und die Fluorescenzspektren einiger zwei und vierfach substituierter Porphyrine beschrieben. Die Absorptionsspektren des Porphins und der zweifach substituierten Porphyrine besitzen „Phyllotyp", ebenso noch das eines vierfach substituierten Porphyrins, welches an Kern I und II vollkommen substituiert ist, bei unsubstituierten Kernen III und IV. Porphyrine, welche nur an den Kernen I und III Substituenten tragen, besitzen, selbst wenn die Substituenten nur Alkylgruppen sind, Absorptionskurven mit „Ätiotyp". Aus der Verschiebung der Bandenmaxima der Absorptionskurven und Erhöhung bzw. Erniedrigung der Banden III derselben bei diesen tetrasubstituierten Porphyrinen, je nachdem ob diese in 1,2,3,4-Stellung, in 1,2- 5,6-Stellung oder in 1,3,5,7-Stellung substituiert sind, ergibt sich, daß Bande III des Absorptionsspektrums vor allem durch Substitution an den Kernen I und III (gegenüberliegende) beeinflußt wird und daß auch in den tetrasubstituierten und disubstituierten Porphyrinen die Pyrroleninkerne sich in gegenüberliegender Stellung befinden müssen.

Es wurden weiterhin einige Kupfersalze der di-, tetra- und oktasubstituierten Porphyrine hinsichtlich ihrer Lichtabsorption untersucht. Alle besitzen zwei Banden, jedoch ändert sich der Typ der Absorptionskurve mit der Anzahl der Substituenten. Das Kupfersalz des Porphins und die der disubstituierten Porphyrine haben Absorptionskurven mit *Cu*-Salztyp I, während alle anderen Porphyrinkupfersalze solche mit *Cu*-Salztyp II aufweisen. Der Frequenzabstand der beiden Bandenmaxima der Absorptionskurven der Kupfersalze der Porphyrine bleibt bei allen Derivaten der gleiche. Der Bindungszustand des Kupferatoms muß also in allen Verbindungen dieser Klasse der gleiche sein. Der Frequenzabstand dieser Bandenmaxima ändert sich sprunghaft, wenn ins Porphin-kupfersystem Gruppen eingeführt werden, die im metallfreien Porphinsystem „Rhodotyp" der Absorptionskurven hervorrufen, z. B. Carbonylgruppen.

---

[1]) V. Mitteilung, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 81.

Es wurden ferner ein weiteres β,δ-Diimido-porphyrin und ein Monoimido-porphyrin untersucht. Die Absorptionskurven zeigen wieder äußerste Ähnlichkeit mit denen der entsprechenden Porphyrine und es kann daraus und weiter aus der Ähnlichkeit der Fluorescenzspektren derselben untereinander, sowie aus der Gültigkeit der Regel, nach der Rotbande I und Bande Ia des Absorptionsspektrums mit der Hauptbande II und Vorbande I des Fluorescenzspektrums zusammenfallen müssen und die für das Porphinsystem besonders charakteristisch ist, geschlossen werden, daß diesen β,δ-Diimido-porphyrinen und den Monoimido-porphyrinen Porphyrinstruktur mit tertiärem Stickstoff an Stelle einer bzw. zwei Methinbrücken im Porphinsystem zukommt.

Das Absorptionsspektrum des Kupfersalzes des β,δ-Diimido-koproporphyrin-II-tetramethylesters hat die gleiche Anzahl von Banden, wie das des metallfreien Diimido-porphyrins. Bei der Einführung des Kupferatoms ins Diimido-porphinsystem zeigen sich hinsichtlich der Erhaltung der Bandenzahl, der Bandenverschiebung und der extremen Erhöhung der Bande I, bzw. Erniedrigung einiger Banden, des Absorptionsspektrums die gleichen Regelmäßigkeiten wie bei der Einführung eines Metallatoms (Magnesium) ins Dihydro-porphinsystem. Es konnten daraus früher beschriebene Ansichten bezüglich der Konstitution der Chlorine und Phorbide gestützt werden.

Die Absorption eines Pyrromethens wurde beschrieben, welches außer der Bande im Blau eine Bande im Rot besitzt, die dadurch zustande kommt, daß nach H. Fischer und W. Metzger ein labiles Wasserstoffatom Veranlassung zur Bildung einer tautomeren Form gibt, welche eine $C{=}N$-Gruppe in besonderer Konjugation besitzt. Auch daraus konnte die Gültigkeit bestehender Anschauungen hinsichtlich der Beziehung der Lichtabsorption und Konstitution der Chlorophyllderivate und der Porphyrine erhärtet werden.

Vor einiger Zeit haben wir bereits über die Lichtabsorption des Porphins in Dioxan berichtet[1]) und festgestellt, daß das Absorptionsspektrum desselben im Sichtbaren genau wie die Absorptionsspektren der oktasubstituierten Porphyrine vier Banden und eine kleine Bande, welche wir als Bande Ia bezeichnen, besitzt. Im Rot befindet sich noch eine kleine Bande, welche wir damals nicht näher diskutierten. Wir beschränkten uns zunächst darauf, das vor der Bande I gelegene Minimum bei 626 mμ in Dioxan anzugeben[2]). Es bestand die Möglichkeit, daß diese Rotbande einer Verunreinigung angehörte, trotzdem dieses Präparat zunächst als vollkommen rein betrachtet werden mußte[3]).

---

[1]) Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 405. [2]) loc. cit., S. 408, Tabelle 2, Nr. 43. [3]) Bei Beginn photochemischer Veränderung der Porphyrine und bei unreinen Präparaten bemerkt man des öfteren das Auftreten einer zweiten Rotbande, die dem Zersetzungsprodukt zugeschrieben werden muß.

Wegen der Wichtigkeit dieses Körpers haben wir nun nochmals die Absorption dieses Porphins außer in Dioxan[1]) noch in verschiedenen Lösungsmitteln, sowie in festem Zustand bestimmt. In jedem Falle, auch in festem Zustand, konnte die fragliche Rotbande nachgewiesen werden, so daß nun feststeht, daß das Absorptionsspektrum des Porphins im Sichtbaren im ganzen sechs Banden besitzt, einschließlich der kleinen Bande Ia (siehe Tabelle 1[2])). Die Absorptionskurve des Porphins weicht also auch in dieser Beziehung von den Absorptionskurven der nur teilweise substituierten und oktasubstituierten Porphyrine ab. Auch der Typ der Kurve ist ja, wie bereits berichtet, von dem der normalen oktasubstituierten Porphyrine verschieden. Die Absorptionskurve des Porphins besitzt „Phyllotyp".

Betrachtet man nun die Absorptionsspektren des Porphins in verschiedenen Lösungsmitteln, so zeigt sich, daß die Lagen der Bandenmaxima in den bis jetzt verwendeten Lösungsmitteln nur wenig voneinander abweichen. Ebenso sind die molaren Extinktionskoeffizienten nur wenig verschieden, bei manchen sogar innerhalb der Fehlergrenze gleich. In Fig. 1 sind aus diesem Grunde nur die Absorptionskurven des Porphins in Dioxan und in Benzol dargestellt, da dieselben in Pyridin zwischen diesen beiden liegt und so das Kurvenbild unübersichtlich machen würde. Gegenüber den Bandenmaxima in Dioxan sind die entsprechenden in Benzol durchweg, wenn auch wenig, nach Rot verschoben. Die Maxima in Pyridin sind gegenüber den Bandenmaxima in Dioxan mit Ausnahme der Banden I, die sich an gleicher Stelle befinden, ebenfalls nach Rot verschoben, jedoch um einen geringeren Betrag, wie in Benzol. Die Bande im Rot bei 634 mμ liegt in den Absorptionsspektren bei allen drei verwendeten Lösungsmitteln an gleicher Stelle.

Besonders zu beachten ist die Bande II der Absorptionsspektren der normalen Porphyrine. Diese hat, worauf wir schon hingewiesen haben, eine charakteristische Form, sie ist unsymmetrisch und besitzt eine Ausbuchtung nach längeren Wellen. Diese Tatsache deutet schon darauf hin, daß Bande II in eine weitere aufgespalten werden kann. J. B. Conant und S. E. Camerling[3]) untersuchten die Ab-

[1]) Dioxan wählten wir aus Gründen der Löslichkeit als Lösungsmittel für die Messung der Lichtabsorption sämtlicher Porphyrine. [2]) In der Tabelle 1 ist die Lage der Maxima, in Tabelle 2 die der Minima und deren molare Extinktionskoeffizienten angegeben. [3]) Conant, J. B. und Camerling, S. E., J. Amer. chem. Soc. **53** (1932) 3522.

sorptionsspektren einiger Porphyrine bei der Temperatur der flüssigen Luft. Wie aus dem Kurvenbild des Ätioporphyrins in dieser Arbeit deutlich hervorgeht[1]), besteht diese Bande II tatsächlich aus zwei ziemlich scharfen Banden. Die eigentümliche Form der Bande II der Absorptionsspektren der oktasubstituierten Porphyrine findet sich auch bei den Absorptionsspektren der nur teilweise substituierten Porphyrine und bei dem des Porphins. Wie aus der Fig. 1 zu ersehen ist, findet nun in Benzol eine teilweise Aufspaltung der Bande II

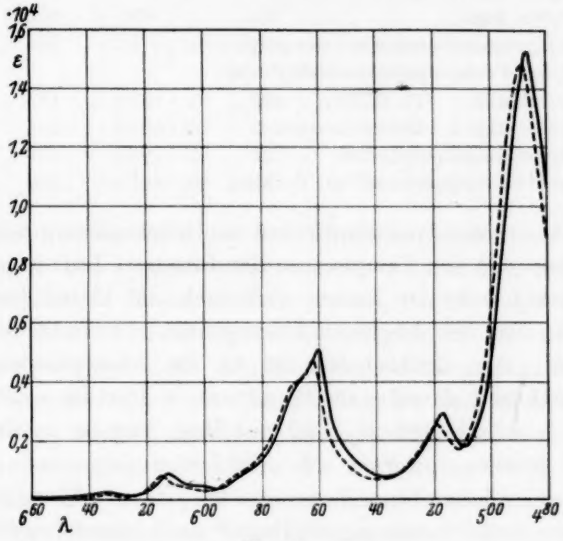


Fig. 1.

——— Porphin (in Dioxan). - - - - Porphin (in Benzol).

des Absorptionsspektrums des Porphins schon bei gewöhnlicher Temperatur statt[2]). Es sind deutlich zwei Maxima zu erkennen, wenn auch nicht so stark ausgeprägt wie beim Ätioporphyrin bei der Temperatur der flüssigen Luft. Dieses zweite Maximum befindet sich ungefähr bei 568 mμ, während das andere Maximum bei 562 mμ liegt. Wir haben dieses zweite Maximum in der Tabelle 1 nicht angegeben. Die genaue Festlegung desselben, bzw. eine eventuelle Aufspaltung

[1]) loc. cit., S. 3524. [2]) Es wird zu untersuchen sein, ob sich eine derartige Aufspaltung der Bande II im genannten Lösungsmittel auch bei den oktasubstituierten und nur teilweise substituierten Porphyrinen (soweit diese in Benzol genügend löslich sind) bzw. auch noch in anderen Lösungsmitteln, zeigt.

Tabelle 1. Molare Extinktionskoeffizienten und Lage der Maxima ein

Nr.[1])	Substanz			I Maximum	
		λ in mμ	ε	λ in mμ	
43	Porphin (in Dioxan)	634	$0{\cdot}024 \cdot 10^4$	613	0·091
85	Porphin (in Benzol)	634	$0{\cdot}016 \cdot 10^4$	615	0·080
86	Porphin (in Pyridin)	634	$0{\cdot}019 \cdot 10^4$	613	0·075
97	Porphin (fest)	650		625	
87	1, 4-Dipropionsäuremethylester-porphin			614·5	0·164
88	1, 3, 5, 7-Tetrapropionsäuremethylester-porphin			617	0·313
89	2, 3-Dimethyl-1, 4-diäthyl-porphin			615	0·231
90	Monoimido-ätioporphyrin			610	2·713
98	Diimido-ätioporphyrin II (in Pyridin)			620	4·705

anderer Banden des Spektrums wird die Untersuchung der Absorption des Porphins bei der Temperatur der flüssigen Luft ergeben[2]).

Bemerkenswert ist ferner, daß auch die kleine Bande Ia des Porphins in den verschiedenen Lösungsmitteln verschieden stark ausgeprägt ist. Am deutlichsten ist sie im Absorptionsspektrum in Dioxan, während dieselbe im Spektrum in Pyridin und Benzol nur so schwach angedeutet ist, daß auf ihre Angabe in der Tabelle 1 verzichtet wurde.

Zusammenfassend kann man also bis jetzt sagen, daß der Einfluß von verschiedenen Lösungsmitteln auf die Lichtabsorption des Porphins, mit Ausnahme der dabei sich bemerkbar machenden Feinheiten, im ganzen genommen gering ist.

Das Absorptionsspektrum des Porphins in festem Zustand, welches wir zunächst nur qualitativ bestimmten, besitzt fünf Banden, deren Maxima gegenüber den entsprechenden in Lösung sehr stark nach Rot verschoben sind und zwar die Rotbande um 16 mμ, Bande I um 12 mμ, Bande II um 7·5 mμ, Bande III um 20·5 mμ, und Bande IV um 8 mμ gegenüber den entsprechenden in Dioxanlösung. Das Absorptionsspektrum in festem Zustand zeigt also auch die Bande im Rot[3]).

[1]) Wir setzen hier die Numerierung der von uns gemessenen Porphyrine fort. Siehe V. Mitteilung, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 92, Tabelle 1. Bezüglich des Porphins Nr. 43, siehe Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 406, Tabelle 1. [2]) Mit der Untersuchung sind wir beschäftigt. [3]) Die quantitative Messung der Lichtabsorption der Porphyrine in festem Zustand wird von besonderem Interesse sein.

einiger Porphyrine in Dioxan. (Mit Ausnahme Nr. 85 u. 86 in Benzol bzw. in Pyridin).

I	Ia Maximum		II Maximum		III Maximum		IV Maximum	
	λ in mμ	ε	λ in mμ	ε	λ in mμ	ε	λ in mμ	ε
0·091		0·050 · 10⁴	560·5	0·508 · 10⁴	517·5	0·290 · 10⁴	487	1·527 · 10⁴
0·080			562	0·474 · 10⁴	519	0·255 · 10⁴	489	1·480 · 10⁴
0·075			561	0·471 · 10⁴	518	0·262 · 10⁴	490	1·449 · 10⁴
			568		537		495	
0·164			562	0·570 · 10⁴	520	0·492 · 10⁴	490	1·572 · 10⁴
0·313			564	0·590 · 10⁴	523	0·698 · 10⁴	493·5	1·437 · 10⁴
0·231		0·109 · 10⁴	562	0·585 · 10⁴	521	0·568 · 10⁴	492	1·482 · 10⁴
2·713		0·324 · 10⁴	560	0·901 · 10⁴	532	2·510 · 10⁴	500	0·797 · 10⁴
4·705			569	0·758 · 10⁴	543	2·780 · 10⁴		

Wir haben weiterhin auch das Fluorescenzspektrum des Porphins in Benzol und Pyridin aufgenommen[1]). Das Fluorescenzspektrum des Porphins in Dioxan haben wir schon früher beschrieben[2]). Der Vergleich dieser Fluorescenzspektren ergibt das gleiche Bild wie der der Absorptionsspektren in genannten Lösungsmitteln. Gegenüber dem Fluorescenzspektrum in Dioxan ist das in Benzol nach Rot verschoben, ebenso das in Pyridin, jedoch nicht so stark, so daß die Fluorescenzbandenmaxima des Spektrums in Pyridin zwischen denen der Fluorescenzspektren in Benzol und Dioxan zu liegen kommen. Der Betrag der Verschiebung der Fluorescenzbandenmaxima in den angegebenen Lösungsmitteln ist ungefähr der gleiche, wie der der Absorptionsbandenmaxima in denselben. Auffallend ist zunächst nur, daß die Fluorescenzspektren des Porphins in Benzol und Pyridin einschließlich des Ultrarot bis 850 mμ acht Banden aufweisen, während das desselben in Dioxan nur sechs Banden unter den gleichen Bedingungen (Konzentration 1 : 50000, und gleicher Belichtungszeit) besitzt. Jedoch werden sicherlich bei längerer Belichtungszeit auch die in Dioxanlösung fehlenden Banden aufgefunden werden. Wie wir im Falle des Oktaäthylporphins[3]) zeigten, ist die Fluorescenzhelligkeit bei gleicher Konzentration vom Lösungsmittel

[1]) In Tabelle 4 sind die Bandenmaxima der Fluorescenzspektren einiger Porphyrine angegeben. [2]) Stern, A. und Molvig, H., Z. physik. Chem. (A) 176 (1936) 211. [3]) Stern, A. und Deželić, M., Z. physik. Chem. (A) 176 (1936) 347.

Tabelle 2. Molare Extinktionskoeffizienten und Lage der Minima einiger Porphyrine in Dioxan.

Nr.	Substanz	I Minimum		II Minimum		III Minimum		IV Minimum	
		λ in mμ	ε	λ in mμ	ε	λ in mμ	ε	λ in mμ	ε
85	Porphin (in Benzol)	629	$0{\cdot}010 \cdot 10^4$	599	$0{\cdot}032 \cdot 10^4$	540	$0{\cdot}071 \cdot 10^4$	512	$0{\cdot}174 \cdot 10^4$
86	Porphin (in Pyridin)	626	$0{\cdot}015 \cdot 10^4$	596	$0{\cdot}036 \cdot 10^4$	541	$0{\cdot}072 \cdot 10^4$	512	$0{\cdot}191 \cdot 10^4$
87	1,4-Dipropionsäuremethylester-porphin			598	$0{\cdot}045 \cdot 10^4$	542	$0{\cdot}091 \cdot 10^4$	511	$0{\cdot}236 \cdot 10^4$
88	1, 3, 5, 7-Tetrapropionsäuremethylester-porphin			599	$0{\cdot}068 \cdot 10^4$	545	$0{\cdot}134 \cdot 10^4$	513	$0{\cdot}300 \cdot 10^4$
89	2, 3-Dimethyl-1, 4-diäthyl-porphin	598	$0{\cdot}054 \cdot 10^4$	586	$0{\cdot}108 \cdot 10^4$	544	$0{\cdot}099 \cdot 10^4$	512	$0{\cdot}256 \cdot 10^4$
90	Monoimido-ätioporphyrin	592	$0{\cdot}267 \cdot 10^4$	580	$0{\cdot}252 \cdot 10^4$	549	$0{\cdot}445 \cdot 10^4$	511	$0{\cdot}680 \cdot 10^4$
98	Diimido-ätioporphyrin II (in Pyridin)	588	$0{\cdot}352 \cdot 10^4$	562	$0{\cdot}647 \cdot 10^4$				

Tabelle 3. Molare Extinktionskoeffizienten und Lage der Maxima und Minima der Kupfersalze einiger Porphyrine in Dioxan.

Nr.	Substanz	I Maximum		II Maximum		Minimum	
		λ in mμ	ε	λ in mμ	ε	λ in mμ	ε
91	Porphin	551·5	$0{\cdot}830 \cdot 10^4$	518	$1{\cdot}407 \cdot 10^4$	538	$0{\cdot}396 \cdot 10^4$
92	1, 4-Dipropionsäuremethylester-porphin	554	$0{\cdot}944 \cdot 10^4$	520	$1{\cdot}157 \cdot 10^4$	540	$0{\cdot}428 \cdot 10^4$
93	2, 3-Dimethyl-1, 4-diäthyl-porphin	555	$1{\cdot}513 \cdot 10^4$	520	$1{\cdot}335 \cdot 10^4$	539	$0{\cdot}495 \cdot 10^4$
94	Koproporphyrin-II-tetramethylester	560	$2{\cdot}535 \cdot 10^4$	525	$1{\cdot}336 \cdot 10^4$	544	$0{\cdot}584 \cdot 10^4$
						(Maximum III)	
95	β, δ-Diimido-koproporphyrin-II-tetramethylester	579	$8{\cdot}031 \cdot 10^4$	536	$0{\cdot}885 \cdot 10^4$	520·5	$0{\cdot}515 \cdot 10^4$
96	Rhodoporphyrin-XXI-dimethylester	578	$2{\cdot}386 \cdot 10^4$	534	$1{\cdot}147 \cdot 10^4$	553	$0{\cdot}534 \cdot 10^4$

Tabelle 4. Fluorescenzspektren einiger Porphyrine.

Nr.[1])	Substanz	Bandenmaxima I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
39[2])	Porphin (in Dioxan)	591	616·5	644	657	669·5	684		
57	Porphin (in Benzol)	592	618·5	631	648	656·5	673·5	687	720
58	Porphin (in Pyridin)	590·5	617·5	630	646	654	671·5	685	(719)
59	1, 4-Dipropionsäuremethylester-porphin	592	618·5		648	657·5	672·5	686	719
60	1, 3, 5, 7-Tetrapropionsäuremethylester-porphin	594	620			651	671	690	722
61	2, 3-Dimethyl-1, 4-diäthylporphin	592	618		645	656	669·5	686·5	719
62	Monoimido-ätioporphyrin . .	588	617		646	657	679		714
63	Monoimido-ätioporphyrin (in 22% Salzsäure)	(600)	626·5						
64	Diimido-ätioporphyrin II (in Pyridin)	612	630·5			654·5	677·5	693	

abhängig und das Nichterscheinen einiger Nebenbanden dadurch verständlich.

Das Fluorescenzspektrum des Porphins besitzt in allen drei Lösungsmitteln „Typ Dhéré I". Die Hauptbande fällt wieder ungefähr mit der Absorptionsbande I im Rot zusammen. In den verschiedenen Lösungsmitteln bleibt die Differenz zwischen der Lage der Fluorescenzhauptbande und der der Rotbande I des Absorptionsspektrums nahezu die gleiche.

Auch hier beim Porphin ist also der Einfluß verschiedenartiger Lösungsmittel auf die Fluorescenz relativ gering, was wir ebenfalls bereits beim Oktaäthylporphin feststellten[3]).

Von H. Fischer und W. Gleim[4]) wurde das 1, 4-Dipropionsäuremethylester-porphin synthetisiert, ein Porphin, welches nur zwei Substituenten besitzt (in 1- und 4-Stellung)[5]), und zwar in diesem Falle zwei Propionsäuremethylestergruppen. Das Absorptionsspektrum dieses Porphyrins besitzt nun wie Porphin selbst „Phyllotyp", d. h. Bande III desselben ist niederer als Bande II und IV. Die Ab-

[1]) Wir setzen hier die Numerierung der von uns gemessenen Fluorescenzspektren der Porphyrine fort. Siehe Stern, A. und Molvig, H., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 211, Tabelle 1. [2]) Bereits veröffentlicht, loc. cit. [3]) loc. cit. [4]) Fischer, H. und Gleim, W., unveröffentlicht. [5]) Bezüglich der Numerierung im Porphinsystem verweisen wir auf die Formel (8) in der Arbeit: Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 429.

sorptionsbandenmaxima des 1,4-Dipropionsäuremethylester-porphins sind gegenüber denen des Porphins nach Rot verschoben, und zwar Bande I um 1·5 mμ, Bande II um 1·5 mμ, Bande III um 2·5 mμ und Bande IV um 3 mμ. Die molaren Extinktionskoeffizienten haben sich erhöht und zwar am stärksten der der Bande III, jedoch bleibt dieser noch niederer als Bande II und IV, so daß das Absorptionsspektrum noch „Phyllotyp" aufweist (Fig. 2).

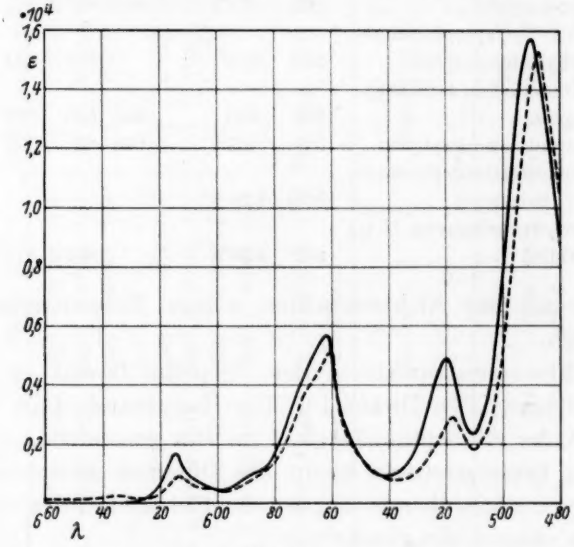


Fig. 2.

——— 1,4-Dipropionsäuremethylester-porphin } in Dioxan.
- - - - Porphin }

Das Fluorescenzspektrum des 1,4-Dipropionsäuremethylesterporphins besitzt sieben Banden, deren Maxima gegenüber denen des Porphins ebenfalls nach Rot verschoben sind (siehe Tabelle 4, Nr. 59). Die Hauptbande des Fluorescenzspektrums liegt wieder ungefähr an gleicher Stelle der Rotbande I des Absorptionsspektrums (Lageverschiebung 4·5 mμ), die Vorbande I nahe an gleicher Stelle der kleinen Absorptionsbande Ia[1]).

Beim Porphin fällt die Absorptionsbande Ia nicht annähernd mit der Vorbande I des Fluorescenzspektrums zusammen, während

[1]) Diese liegt bei etwa 590 mμ, ist jedoch in der Tabelle nicht angegeben, da dort nur solche Bandenmaxima angegeben werden, deren Lage exakt bestimmbar ist.

dies allgemein bei den normalen Porphyrinen der Fall ist[1]). Es ergibt sich also, daß bereits bei Disubstitution im Porphin die normalen Verhältnisse hinsichtlich des Zusammenfallens dieser Banden hergestellt werden.

Wir haben in früheren Arbeiten gezeigt, daß die Substitution im Porphinsystem mit einer Propionsäuremethylestergruppe keinen größeren Effekt hervorruft, als die mit einer Methyl- oder Äthylgruppe[2]). 1,4-Dipropionsäuremethylester-porphin ist, wie bereits erwähnt ein Porphin, welches an den Kernen I und II des Porphinsystems und zwar in Stellung 1 und 4 je eine Propionsäuremethylestergruppe besitzt, während die Kerne III und IV vollkommen unsubstituiert sind.

1,4-Diäthyl-2,3-dimethyl-porphin ist ein Porphin, dessen Kerne I und II vollkommen substituiert, während die Kerne III und IV unsubstituiert sind. Aus oben erwähntem geht hervor, daß die Absorptionskurve dieses Porphyrins durchaus mit der des 1,4-Dipropionsäuremethylester-porphins verglichen werden kann, um so den Einfluß einer weiteren Substitution von zwei Methylgruppen im Porphinsystem und zwar „einseitig" (d. h. vollkommene Substitution der Kerne I und II bei unsubstituierten Kernen III und IV) auf die Lichtabsorption zu studieren.

Die Absorptionskurve dieses Porphyrins ist nun nur wenig von der des 1,4-Dipropionsäuremethylester-porphins verschieden. Die Bandenmaxima sind etwas verschoben und zwar Bande I um 0·5 mμ, Bande III um 1 mμ und Bande IV um 2 mμ nach Rot, während Banden II sich an gleicher Stelle befinden. Der Einfluß des Zuwachses von zwei Methylgruppen an den Kernen I und II bei bestehender Disubstitution ist also sehr gering um so mehr, wenn man berücksichtigt, daß ja im 1,4-Dipropionsäuremethylester-porphin in 1 und 4-Stellung Propionsäuremethylestergruppen sich befinden, während im 1,4-Diäthyl-2,3-dimethyl-porphin an dieser Stelle Äthylgruppen haften. Die molaren Extinktionskoeffizienten haben sich weiter erhöht mit Ausnahme von dem der Bande IV, der sich erniedrigt hat, jedoch ist die Erhöhung nicht groß.

[1]) Stern, A. und Molvig, H., Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) 43. [2]) Dies gilt nicht nur für oktasubstituierte, sondern auch für nur teilweise substituierte Porphyrine wie aus dem Vergleich der Absorptionsspektren des 1,5-Dimethyl-2,6-diäthylporphins und des 1,5-Dimethylporphin-2,6-dipropionsäuremethylesters hervorgeht (Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 406, Tabelle 1, Nr. 44 und 45).

Im Vergleich mit den Absorptionsbanden des Porphins sind die des 1,4-Diäthyl-2,3-dimethyl-porphins naturgemäß stärker nach Rot verschoben.

Bemerkenswert ist, daß der Typ der Absorptionskurve immer noch, wenn auch bereits modifiziert, als „Phyllotyp" zu bezeichnen ist. Bande III ist noch, wenn auch nur mehr wenig niederer als Banden II und IV (Fig. 3).

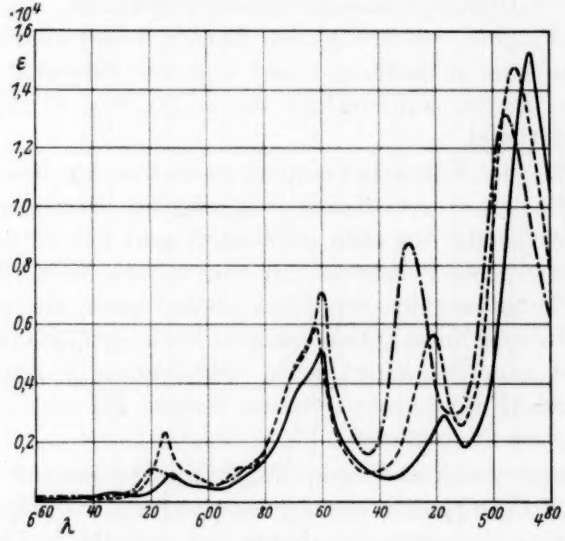


Fig. 3.

——— Porphin
– – – – 1,4-Diäthyl-2,3-dimethyl-porphin } in Dioxan.
– · – · – 1,5-Dimethyl-2,6-diäthyl-porphin

Von ganz besonderem Interesse ist nun in diesem Zusammenhang die Absorption des 1,5-Dimethyl-2,6-diäthyl-porphins, welche wir bereits bestimmten[1]). Dieses Porphyrin stellt ein Isomeres des 1,4-Diäthyl-2,3-dimethyl-porphins dar. Während bei letzterem die Kerne I und II des Porphinsystems vollkommen substituiert und Kerne III und IV unsubstituiert sind, sind bei ersterem die Kerne I und III mit Äthyl- bzw. Methylgruppen substituiert, während die Kerne II und IV unsubstituiert sind.

Die Absorptionskurven dieser beiden Isomeren unterscheiden sich nun ganz grundlegend (Fig. 3). Während die Absorptionskurve

[1]) Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 406, Tabelle 1, Nr. 44.

des 1,4-Diäthyl-2,3-dimethyl-porphins noch, wenn auch modifiziert, „Phyllotyp" besitzt, zeigt die des 1,5-Dimethyl-2,6-diäthylporphins bereits reinen „Ätiotyp". Die Bandenmaxima des 1,5-Dimethyl-2,6-diäthyl-porphins sind gegenüber denen des Isomeren mit Ausnahme der Bande II stark verschoben und zwar Bande I um 4 mμ, Bande III um 9 mμ und Bande IV um 4 mμ, nach Rot, Bande II dagegen um 1·5 mμ nach Blau. Die molaren Extinktionskoeffizienten sind ebenfalls sehr verschieden. Die der Banden I und IV sind gegenüber denen des Isomeren erniedrigt, die der Banden II und III erhöht[1]).

Besonders zu bemerken ist, daß auch hier wieder die Bande III am weitesten verschoben und der molare Extinktionskoeffizient derselben am stärksten erhöht ist.

Wir haben schon des öfteren auf die Besonderheit der Bande III der Absorptionsspektren der Porphyrine hingewiesen[2]). Diese wird durch Carbonyl enthaltende Gruppen im Porphinsystem stark erhöht und nach Rot verschoben, wodurch „Rhodotyp" der entsprechenden Absorptionskurven hervorgerufen wird. Im „Rhodotyp" wird dann die Bande III noch besonders erhöht und weiter nach Rot verschoben, wenn Substitution von Carbonyl enthaltenden Gruppen in Kern I und III des Porphinsystems erfolgt[3]). Durch γ-Substitution wird die Bande III dagegen stark erniedrigt. Wir haben daraus geschlossen, daß diese extreme Erhöhung der Bande III und damit die Entstehung des „Rhodotyp" durch Anwesenheit einer derartigen Gruppe an dem „gekreuzt konjugierten System" eines Pyrroleninkernes hervorgerufen wird und weiterhin, daß die beiden einander gegenüberliegenden Kerne im Porphinsystem, also die Kerne I und III dieselbe Struktur besitzen, nämlich die Pyrroleninstruktur[4]).

Wie erwähnt, hat die Absorptionskurve des Porphins „Phyllotyp", die Bande III ist extrem nieder, niederer als Bande II und IV. Durch den Eintritt von je einer Propionsäuremethylestergruppe in Kern I und II (man kommt so zum 1,4-Dipropionsäuremethylesterporphin) tritt eine, wenn auch geringe Rotverschiebung der Bandenmaxima des Absorptionsspektrums ein und eine Erhöhung der molaren Extinktionskoeffizienten, wobei der der Bande III am stärksten erhöht wird (um $0{\cdot}200 \cdot 10^4$). Die Absorptionskurve besitzt jedoch noch deutlich „Phyllotyp".

[1]) Diese beiden Isomeren können demnach leicht mittels der Absorption unterschieden werden. [2]) Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 405; **176** (1936) 81. [3]) Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 427. [4]) loc. cit.

Eine weitere Substitution von zwei Methylgruppen in 2- und 3-Stellung bewirkt nur eine geringe Rotverschiebung und geringe Erhöhung des molaren Extinktionskoeffizienten der Bande III.

Findet jedoch Substitution von vier Gruppen im Porphinsystem dergestalt statt, daß Kern I und III also die gegenüberliegenden Kerne des Porphinsystems vollkommen substituiert sind, während Kerne II und IV unsubstituiert bleiben, so findet, wie aus dem Absorptionsspektrum des 1,5-Dimethyl-2,6-diäthyl-porphins hervorgeht, eine bedeutende Erhöhung und Rotverschiebung der Bande III statt, um so mehr, wenn man weiterhin den Umstand betrachtet, daß hier die substituierten Gruppen ja nur Methyl- bzw. Äthylgruppen sind.

Die Erhöhung und Rotverschiebung der Bande III, ausgehend vom Absorptionsspektrum des Porphins ist nicht im entferntesten so groß, wenn Tetrasubstitution an den nebeneinanderliegenden Kernen I und II stattfindet, wobei Kerne III und IV unsubstituiert bleiben.

Allgemein findet, wie wir bereits zeigten[1]), beim Eintritt von Substituenten ins Porphin Rotverschiebung der Bandenmaxima der Absorptionsspektren statt. Wie aus obigem hervorgeht ist diese dann besonders groß (ebenso natürlich die Erhöhung der molaren Extinktionskoeffizienten, vor allem desjenigen der Bande III), wenn Substitution an den Kernen I und III, also an gegenüberliegenden Kernen stattfindet. Es wird hier, ohne daß die Substituenten „Carbonyl enthaltende Gruppen" darstellen, bei der Substitution ins Porphin zu noch teilweise unsubstituierten Porphyrinen, schon durch Methyl- bzw. Äthylgruppen ein „Rhodo-ähnlicher" Einfluß auf das Absorptionsspektrum bewirkt, vorausgesetzt eben, daß die Substitution an den gegenüberliegenden Kernen erfolgt.

Wir schließen zunächst daraus, daß auch bei den nur teilweise substituierten Porphyrinen Kern I und Kern III des Porphinsystems die gleiche Struktur haben.

Diese Anschauung wird nun weiter gestützt durch das Absorptionsspektrum des 1,3,5,7-Tetrapropionsäuremethylester-porphins. Dieses stellt ein Porphyrin dar, welches ebenfalls, wie die vorher beschriebenen Porphyrine insgesamt vier Substituenten besitzt, die aber im Porphinsystem so angeordnet sind, daß jeder Kern, bei symmetrischer Verteilung, je einen Substituenten trägt.

---

[1]) Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 410.

Die Absorptionsbandenmaxima dieses Porphyrins sind nun gegenüber denen des 1,5-Dimethyl-2,6-diäthyl-porphins mit Ausnahme des Maximums der Bande II (um 3·5 mμ nach Rot) nach Blau verschoben, und zwar Bande I um 2 mμ, Bande III um 7 mμ und Bande IV um 2·5 mμ. Bande III wird also wieder am weitesten nach Blau verschoben und der molare Extinktionskoeffizient derselben wird außerdem erniedrigt (0·174·10^4) (Fig. 4).

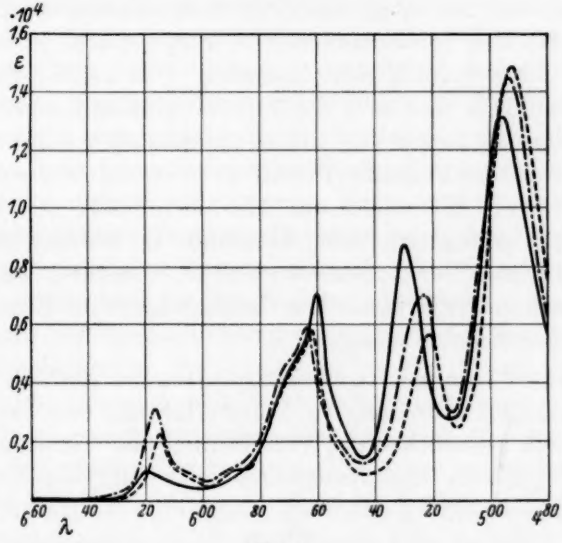


Fig. 4.

——— 1, 5-Dimethyl-2, 6-diäthyl-porphin
– – – – 1, 4-Diäthyl-2, 3-dimethyl-porphin
– · – · – 1, 3, 5, 7-Tetrapropionsäuremethylester-porphin
} in Dioxan.

Durch die Verminderung der Anzahl der Substituenten an den Kernen I und III wird also eine Blauverschiebung der Bandenmaxima und eine Erniedrigung des molaren Extinktionskoeffizienten der Bande III hervorgerufen. Ebenso wird eine Erniedrigung desselben der Bande II bewirkt, während durch den Einfluß der beiden Substituenten in Kern II und IV die Extinktionskoeffizienten der anderen Banden etwas erhöht werden.

Vergleicht man andererseits die Absorptionskurve des 1,3,5,7-Tetrapropionsäuremethylester-porphins mit der des „einseitig" mit vier Substituenten substituierten 1,4-Diäthyl-2,3-dimethyl-porphins, so zeigt sich, daß durch den Eintritt eines weiteren Substituenten an

den Kern III eine Rotverschiebung der Bandenmaxima hervorgerufen wird. Und zwar sind die Bandenmaxima der Absorptionskurve des 1,3,5,7-Tetrapropionsäuremethylester-porphins gegenüber denen des 1,4-Diäthyl-2,3-dimethyl-porphins durchwegs um 2 mμ nach Rot verschoben. Der molare Extinktionskoeffizient der Bande III hat sich wiederum erhöht (Fig. 4).

Aus den Verschiebungen der Bandenmaxima der Absorptionskurven und der Erhöhung bzw. der Erniedrigung der Banden III derselben bei den tetrasubstituierten Porphyrinen, je nachdem ob diese in 1,2,3,4-Stellung (also „einseitig"), in 1,2,5,6-Stellung (nur Kerne I und III) oder in 1,3,5,7-Stellung substituiert sind, ergibt sich, daß die Bande III vor allem (ausgehend von der des Absorptionsspektrums des Porphins) durch Substitution an den gegenüberliegenden Kernen I und III beeinflußt wird. (Ebenso, wenn auch in geringerem Maße, die Bande II, wie dies auch bei den oktasubstituierten Porphyrinen der Fall ist.) Dadurch wird weiterhin unsere Annahme der strukturellen Gleichartigkeit der Kerne I und III des Porphinsystems bestätigt.

Betrachtet man die Fluorescenzspektren der vierfach in verschiedenen Stellungen substituierten Porphyrine mit dem des Porphins, so zeigen sich hinsichtlich der Verschiebung der Fluorescenzbandenmaxima die gleichen Regelmäßigkeiten wie bei derjenigen der Maxima der Absorptionsspektren derselben. Gegenüber der Hauptfluorescenzbande des Porphins (616·5 mμ) ist die des 1,5-Dimethyl-2,6-diäthylporphins[1]) (Kern I und III vollständig substituiert, Kern II und IV unsubstituiert) (622 mμ) am weitesten, die des 1,4-Dimethyl-2,3-diäthyl-porphins (618 mμ) am geringsten nach Rot verschoben, während die Hauptfluorescenzbande des 1,3,5,7-Tetrapropionsäuremethylester-porphins (620 mμ) zwischen denen dieser beiden tetrasubstituierten Porphyrinen liegt. Auf die Verschiebungen der Fluorescenznebenbanden dieser Porphyrine soll hier nicht näher eingegangen werden.

Hinsichtlich der Beziehungen zwischen der Konstitution und Absorption der mit 6,7- und 8-Gruppen substituierten Porphyrine verweisen wir auf die IV. Mitteilung, in der diese Verhältnisse, ausgehend von tetrasubstituierten Derivaten, bereits beschrieben sind[2]).

[1]) Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 211, Tabelle 1, Nr. 40. [2]) Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 410.

Wir haben früher angenommen[1]), daß bei Einführung einer Carbonyl enthaltenden Gruppe ins Porphinsystem stets der Kern, an welchem die Substitution erfolgt, die „Pyrroleninstruktur" annimmt, bzw. schon bei der Methanbildung derjenige Kern die Pyrroleninstruktur besitzt, an welchem sich eine derartige Gruppe befindet. Diese Anschauung ist nun auf Grund vorliegender Tatsachen zu erweitern. Auch bei Eintritt von Methyl- oder ähnlicher, die Absorption nicht besonders beeinflussender Gruppen ins Porphin muß sich bereits die Pyrroleninstruktur an den gegenüberliegenden Kernen bilden, wenn man nicht überhaupt annehmen will, daß auch im Porphin bereits zwei gegenüberliegende Kerne die Pyrroleninstruktur besitzen und hier gegenüber den nur teilweise oder oktasubstituierten Porphyrinen kein besonderer aromatisierender Ausgleich der Elektronen des Gesamtgerüstes vorliegt. Dafür spricht, daß auch das Porphin zwei „aktive Wasserstoffatome" nach der Zerewitinoff-Bestimmung[2]) besitzt und vor allem, daß seine Salzsäurezahl (2,4), welche ja als ein Maß für die Basizität der Porphyrine angesehen werden kann, der Größenordnung nach gleich der der nur teilweise und oktasubstituierten Porphyrine ist[3]). Die Frage steht jedoch zunächst noch offen und muß durch weitere Untersuchungen geklärt werden. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß auch im Porphin Kern I und III Pyrroleninstruktur besitzen. Besonders zu beachten ist hier, daß die Absorptionskurve des Porphins im ganzen sechs Banden besitzt und daß die eine Bande im Rot bei 634 mμ schon nach zweifacher Substitution im Porphinsystem verschwindet[4]), ferner, daß diese „Phyllotyp" aufweist.

Wir haben bis jetzt die Beziehung der Absorptionsspektren der Porphyrine zur Konstitution derselben in einer Form behandelt, die für die Konstitutionsermittlung derartiger komplizierter Moleküle die einzig mögliche und zweckentsprechende ist und die es jederzeit ermöglicht, aus dem Absorptionsspektrum Schlüsse auf die von der organischen Chemie gegebenen Strukturformeln zu ziehen. Für eine

[1]) loc. cit., S. 429. [2]) Fischer, H. und Gleim, W., Liebigs Ann. Chem. 521 (1935) 157. [3]) Nach Mitteilung von Herrn H. Fischer hat das Porphin die Salzsäure-zahl 2,4, nicht wie loc. cit. angegeben 1,7. [4]) Sie tritt jedoch, wie wir neuerdings fanden, auch bei verschiedenen oktasubstituierten Porphyrinen zuweilen wieder in Erscheinung, z. B. beim Absorptionsspektrum des 4-Desäthyldesoxyphylloerythrin-monomethylester bei 659 mμ ($\varepsilon = 0{\cdot}041 \cdot 10^4$). Für die Verursachung der Rotbande der Chlorine und Phorbide scheint diese Bande von besonderer Bedeutung zu sein. Wir werden demnächst darüber ausführlich berichten.

weitere, mehr auf physikalischer Grundlage beruhende Charakterisierung der Beziehung zwischen Absorptionsspektren und den entsprechenden Kernstrukturen des Porphinsystems beim Übergang vom Porphin zu den verschiedenartigst substituierten Derivaten genügen diese sogenannten „statischen Formeln" nicht. Es müßte vielmehr auf Grund der Vorstellungen PAULINGS (Resonanztheorie) oder derjenigen von ARNDT[1]) die „Resonanz" zwischen den verschiedenen elektromeren Strukturen mittels „dynamischer Formeln" berücksichtigt werden.

In dieser Hinsicht sind die Verhältnisse bei den Porphyrinen vorerst noch sehr kompliziert und die Aufstellung derartiger Formeln in Verbindung mit der Elektronentheorie noch mit zuviel Willkür behaftet. Um vorerst weitere Einblicke zu gewinnen, haben wir begonnen, die Lichtabsorption der Metallverbindungen der normalen Porphyrine zu bestimmen, zunächst die einiger Kupfersalze derselben[2]).

Porphyrinmetallkomplexe wurden in großer Anzahl von H. FISCHER und Mitarbeitern dargestellt und beschrieben. Allgemein wird angenommen, daß bei der Komplexbildung zunächst das Metallatom in die Mitte des Porphinsystems eintritt unter Ersetzung der zwei Imino-Wasserstoffatome desselben. Die Absorptionsspektren erfahren dabei eine Änderung. Sie bestehen normalerweise im Sichtbaren aus zwei Banden[3]). Sie gleichen dadurch rein äußerlich den salzsauren Absorptionsspektren, welche ebenfalls im Sichtbaren zwei Banden besitzen. Während jedoch die Porphyrine in wässeriger Salzsäure noch vollkommene Fluorescenzfähigkeit zeigen[4]), ist diese bei vielen Metallverbindungen dieser Körperklasse aufgehoben[5]). Alle hier be-

[1]) Siehe u. a.: ARNDT, F. und EISTERT, B., Z. physik. Chem. (B) **31** (1935) 125.
[2]) Die molaren Extinktionskoeffizienten und die Lage der Maxima und Minima der Absorptionsbanden der gemessenen Kupfersalze sind in Tabelle 3 angegeben.
[3]) Es ist zu bemerken, daß nicht alle Metallverbindungen der Porphyrine nur zwei Absorptionsbanden im Sichtbaren besitzen. Vielmehr gibt es solche mit mehreren. So hat z. B. das Magnesiumsalz des Phäoporphyrin a_5 drei gut ausgeprägte Banden. Ob dies auf den Einfluß des Metalls auf die Lichtabsorption oder auf den Einfluß der Substituenten (isocyclischer Ring) im Metallporphinsystem zurückzuführen ist, muß noch entschieden werden. Wir werden darüber demnächst berichten. [4]) Siehe DHÉRÉ, CH. und BOIS, E., C. R. Acad. Sci. Paris **183** (1926) 321. STERN, A. und MOLVIG, H., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 219. [5]) Es gibt jedoch auch Metallverbindungen der Porphyrine, welche fluorescieren. Nach F. HAUROWITZ (Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 1801) hängt diese vom magnetischen Moment des Metallatoms ab.

schriebenen Kupfersalze der Porphyrine fluorescieren nicht, weder in Lösung noch in festem Zustand.

Diese Metallkomplexe (vor allem die Eisensalze) sind in der Natur wegen ihrer katalytischen Wirkung von erhöhter Bedeutung. Für die Konstitution dieser Metallkomplexe ist die Tatsache wichtig, daß das Metall im Komplex einen Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit der β-Stellungen des Porphinsystems auszuüben scheint. Nach H. Fischer und Mitarbeitern[1]) gelingt die Einführung von Gruppen in eine freie β-Stellung (z. B. ins Pyrroporphyrin) nur über das Eisensalz. Es bestehen sicherlich Wechselwirkungen zwischen den Stickstoffatomen der Pyrrol- bzw. vor allem der Pyrroleninkerne und den β-Stellungen des Porphinsystems dergestalt, daß die Reaktionsfähigkeit derselben durch die Festlegung der überzähligen Elektronen der Stickstoffatome erhöht wird. Wir werden demnächst beim Dihydro-porphinsystem näher darauf zurückkommen.

Wir haben nun zunächst die Lichtabsorption des Kupfersalzes des Porphins[2]) untersucht. Während das Absorptionsspektrum des Porphins in wässeriger Salzsäure nur eine Bande besitzt, wodurch es sich in auffälliger Weise von den Absorptionsspektren der anderen oktasubstituierten Porphyrine in wässeriger Salzsäure, welche alle zwei Banden im Sichtbaren besitzen, unterscheidet, besitzt das Absorptionsspektrum des Kupfersalzes des Porphins, wie die Absorptionsspektren der Kupfersalze der nur teilweise substituierten Porphyrine, die hier erstmalig quantitativ untersucht werden, sowie ebenfalls die der oktasubstituierten Porphyrine, im Sichtbaren zwei Banden[3]).

Die Maxima dieser zwei Absorptionsbanden des Kupfersalzes des Porphins liegen bei 551·5 mμ und 518 mμ. Der Frequenzabstand der beiden Maxima beträgt 1173 cm^{-1}. Die weiter im Rot liegende Bande I ist niederer wie die Bande II.

Betrachtet man das Absorptionsspektrum des Kupfersalzes des Porphins mit dem des Porphins, so fällt auf, daß das Maximum der Bande II des Kupfersalzspektrums (bei 518 mμ) an gleicher Stelle liegt, wie das Maximum III (bei 517·5 mμ) des Absorptionsspektrums des Porphins und daß das Maximum der Bande I um 9 mμ nach Rot

[1]) Fischer, H. und Zeile, K., Liebigs Ann. Chem. **512** (1934) 239. Fischer, H. und Schwarz, A., Liebigs Ann. Chem. **512** (1934) 239. [2]) Fischer, H. und Gleim, W., Liebigs Ann. Chem. **521** (1935) 157. [3]) Im Ultraviolett besitzen diese Kupfersalze der Porphyrine noch eine Bande, über die wir später berichten werden.

gegenüber dem Maximum der Bande II des Absorptionsspektrums des Porphins verschoben ist (Fig. 5).

Betrachtet man nun ferner die Absorptionskurve des Kupfersalzes des 1,4-Dipropionsäuremethylester-porphins, so zeigt sich, daß diese ebenfalls zwei Maxima im Sichtbaren besitzt, die jedoch gegenüber denen des Kupfersalzes des Porphins nach Rot verschoben sind, und zwar Bande I um 2·5 mμ, Bande II um 2 mμ. Der molare Extinktionskoeffizient der Bande I hat sich gegenüber dem der entsprechen-

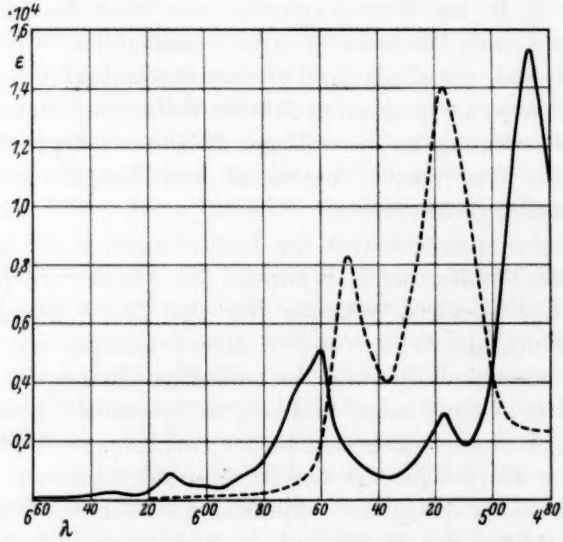


Fig. 5. ——— Porphin (in Dioxan). - - - - Porphin-kupfersalz (in Dioxan).

den Bande des Porphinkupfersalzes etwas erhöht, der der Bande II relativ stark erniedrigt. Bande II ist jedoch immer noch höher wie Bande I. Der Frequenzabstand der beiden Maxima beträgt wieder 1180 cm^{-1}, ist also gleich dem der Maxima des Kupfersalzes des Porphins (Fig. 6).

Vergleicht man die Absorptionskurve des 1,4-Dipropionsäuremethylester-porphins mit der des Kupfersalzes desselben, so zeigt sich wiederum, daß das Maximum der Bande III an gleicher Stelle liegt wie das der Bande II des Absorptionsspektrums des Kupfersalzes (520 mμ) und das der Bande II gegenüber dem der Bande I um 8 mμ (also wieder um nahezu den gleichen Betrag wie bei den entsprechenden Maxima des Porphins und dessen Kupfersalz) nach Rot verschoben ist (Fig. 7).

Wir haben ferner die Absorption des Kupfersalzes des 2,3-Dimethyl-1,4-diäthyl-porphins bestimmt, das Kupfersalz eines Porphins also, welches „einseitig" mit vier Substituenten besetzt ist, während die Kerne III und IV unsubstituiert sind.

Die Absorptionskurve desselben besitzt ebenfalls zwei Banden, deren Maxima gegenüber den entsprechenden des Kupfersalzes des Porphins, sowie gegenüber denen des 1,4-Dipropionsäuremethylesterporphins, also eines Porphins mit nur zwei Substituenten, weiterhin nach Rot verschoben sind (Fig. 6). Die Verschiebung des Maximums der Bande I des 2,3-Dimethyl-1,4-diäthyl-porphin-kupfersalzes gegenüber der des 1,4-Dipropionsäuremethylester-porphin-kupfersalzes ist jedoch sehr gering (nur 1 mμ). Banden II liegen hier an gleicher Stelle.

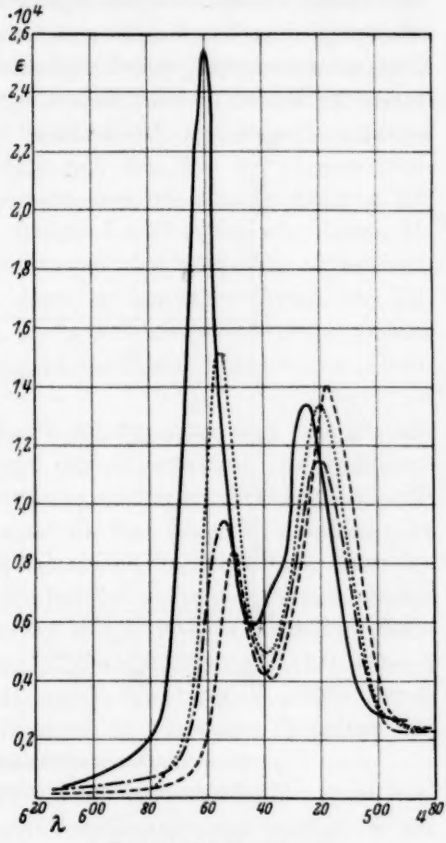


Fig. 6. Kupfersalze des
——— Koproporphyrin-II-tetramethylesters
– – – – Porphins
– · – · – 1,4-Dipropionsäuremethylester-porphins
····· 1,4-Diäthyl-2,3-dimethylporphins
} in Dioxan.

Die Verhältnisse scheinen hier ähnlich zu sein, wie bei den Verschiebungen der Absorptionsmaxima der freien Porphyrine bei zwei- und vierfacher Substitution, je nachdem ob die Substitution von vier Substituenten „einseitig", d. h. an Kern I und II oder an gegenüberliegenden Kernen I und III, bzw. symmetrisch an Kern I, II, III und IV erfolgt. Die Untersuchung der Kupfersalze dieser Derivate ist in Arbeit.

Der Frequenzabstand der beiden Maxima der Absorptionskurve des 2,3-Dimethyl-1,4-diäthyl-porphin-kupfersalzes beträgt 1212 cm^{-1},

ist also wieder ähnlich dem der Maxima der beiden bereits beschriebenen Porphyrin-kupfersalze. Wie erwähnt ist die Lage der Maxima der beiden Banden des Absorptionsspektrums des 2,3-Dimethyl-1,4-diäthyl-porphin-kupfersalzes und die der Absorptionskurve des 1,4-Dipropionsäuremethylester-kupfersalzes nahezu gleich. Die Intensitäten der beiden Banden haben sich jedoch nun bei vierfacher Substitution umgekehrt. Die höchste Bande ist hier Bande I und nicht

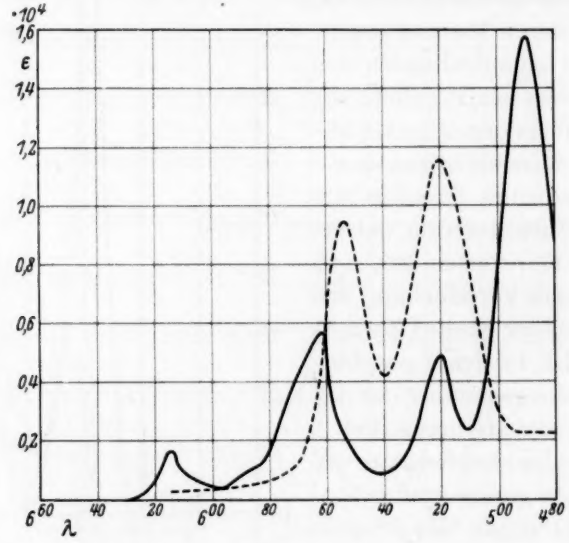


Fig. 7.

- - - - 1,4-Dipropionsäuremethylester-porphin-kupfersalz
——— 1,4-Dipropionsäuremethylester-porphin
} in Dioxan.

mehr wie beim Porphin-kupfersalz bzw. dem 1,4-Dipropionsäuremethylester-porphin-kupfersalz die Bande II.

Es liegen hier ähnliche Verhältnisse vor wie bei den Absorptionsspektren der nur teilweise substituierten Porphyrine. Porphin besitzt „Phyllotyp", d. h. Bande III des Absorptionsspektrums ist extrem nieder. Bei zweifacher Substitution im Porphinsystem bleibt der „Phyllotyp" der Absorptionskurve noch erhalten, obwohl Bande III bereits erhöht ist. Bei vierfacher und zwar „einseitiger" Substitution besteht zwar noch „Phyllotyp", jedoch ist dieser weitgehend modifiziert. Bei symmetrischer Verteilung der vier Substituenten bzw. bei Substitution an gegenüberliegenden Kernen wird sofort der Typ

geändert, die Absorptionskurven dieser Derivate haben wie die der normalen oktasubstituierten Porphyrine „Ätiotyp".

Bei den Kupfersalzen besitzt das des Porphins einen Absorptionstyp, den wir nun als „*Cu*-Salztyp I" bezeichnen wollen, bei welchem Bande I niederer ist wie Bande II. Bei Substitution von zwei Substituenten ins Porphinkupfersystem bleibt der *Cu*-Salztyp I noch erhalten, während bei vierfacher Substitution, und zwar bereits bei „einseitiger" vierfacher Substitution sich der Typ der Absorptionskurve verändert und ein Typ entsteht, den wir als „*Cu*-Salztyp II" bezeichnen wollen, bei welchem Bande I höher ist wie Bande II. Dieser Typ ist allen Absorptionskurven der normalen oktasubstituierten Porphyrin-kupfersalzen eigen, in ähnlicher Weise, wie alle Absorptionskurven der normalen, nicht mit besonders chromophoren Gruppen substituierten Porphyrine, ab vierfacher Substitution „Ätiotyp" aufweisen.

Es sei hier bemerkt, daß der *Cu*-Salztyp I insofern eine gewisse Ähnlichkeit mit dem „sauren Typ" der Absorptionskurven der normalen Porphyrine[1]) besitzt als dieser ebenfalls zwei Banden aufweist, bei denen Bande I (die weiter im Rot liegende) niederer ist wie Bande II. Ob auch bei den salzsauren Spektren eine derartige Umkehr der Intensitäten der beiden Banden auftritt, wird sich zeigen, wenn die nur teilweise substituierten Porphyrine in wässeriger Salzsäure gemessen sind. Es wird ferner von Interesse sein, bei welcher Stufe der Substitution bei den salzsauren Spektren die zweite Bande auftritt, da wie bereits gezeigt, Porphin in wässeriger Salzsäure nur eine Bande im Sichtbaren aufweist[2]).

Wir haben weiterhin als Beispiel für die Absorption eines normalen oktasubstituierten Porphyrin-kupfersalzes das Kupfersalz des Koproporphyrin-II-tetramethylesters gemessen. Die Absorptionskurve desselben besitzt wie alle oktasubstituierten Porphyrin-kupfersalze *Cu*-Salztyp II, zwei Banden, deren Maxima gegenüber denen des Porphin-kupfersalzes, sowie gegenüber denen der zwei- bzw. vierfach substituierten Porphyrin-kupfersalze relativ stark nach Rot verschoben sind (Fig. 6). Der Frequenzabstand der beiden Maxima beträgt wieder 1190 cm^{-1}.

[1]) Stern, A. u. Wenderlein, H., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 349 (Fig. 3).
[2]) Es ist zu bemerken, daß neben der einzigen gut ausgeprägten Bande des salzsauren Spektrums des Porphins noch kleine nicht genau definierbare Banden zu beobachten sind, die sicher bei tieferer Temperatur sich auflösen lassen werden.

Der molare Extinktionskoeffizient der Bande I hat sich gegenüber den der entsprechenden Bande des 2,3-Dimethyl-1,4-diäthyl-porphin-kupfersalzes außerordentlich stark erhöht.

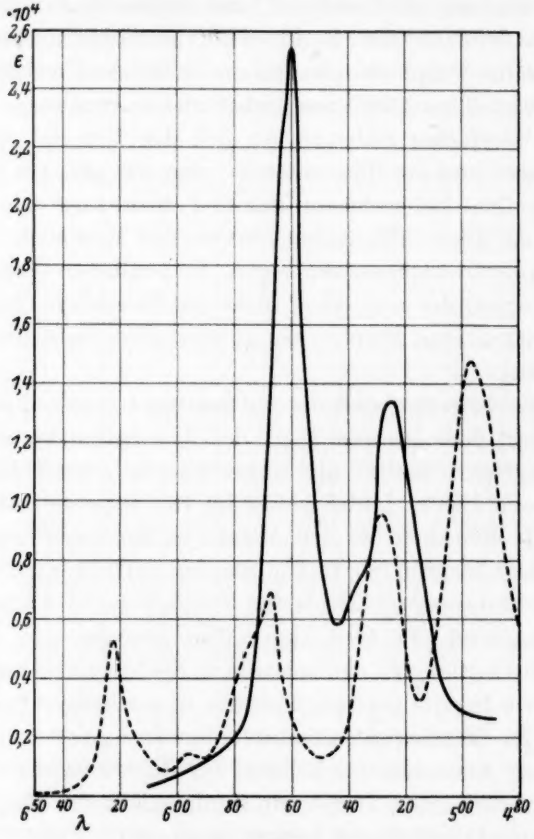


Fig. 8.

——— Koproporphyrin-II-tetramethylester-kupfersalz
- - - - Koproporphyrin-II-tetramethylester
} in Dioxan.

Vergleicht man die Absorptionskurve des Kupfersalzes des Koproporphyrin-II-tetramethylesters mit der des Koproporphyrin-II-tetramethylesters, so zeigt sich, daß das Maximum der Bande III des Absorptionsspektrums des Koproporphyrin-II-tetramethylesters um 4 mμ und das der Bande II um 7 mμ gegenüber denen der Banden II bzw. I des Absorptionsspektrums des Kupfersalzes nach Rot verschoben sind (Fig. 8).

Zusammenfassend läßt sich also über die Absorption der Kupfersalze der normalen Porphyrine folgendes sagen. Im Sichtbaren haben alle Absorptionskurven zwei Banden. Die Maxima derselben werden ausgehend vom Porphin-kupfersalz bei zunehmender Substitution nach Rot verschoben. Es gilt also auch hier bei den Kupfersalzen die Regel, genau wie bei den Porphyrinen, daß bei Substitution ins Kupferporphin-system Rotverschiebung der Bandenmaxima auftritt. Außerdem erfolgt nach zweifacher Substitution eine Änderung des Typs der Absorptionskurven, vom *Cu*-Salztyp I des Porphins zum *Cu*-Salztyp II, den sämtliche oktasubstituierten Porphyrine aufweisen.

Besonders hervorzuheben ist, daß die Frequenzabstände der beiden Bandenmaxima der Absorptionskurven des Kupfersalzes des Porphins, sowie der Kupfersalze der nur teilweise und der normalen oktasubstituierten Porphyrine, nahezu gleich sind (zwischen 1173 cm^{-1} und 1212 cm^{-1}). Die Frequenzabstände sind also nahezu unabhängig von der Art der Substitution, soweit zunächst solche Substituenten betrachtet werden, die keine besonderen chromophoren Eigenschaften besitzen und die auch bei den Porphyrinen die Lage der Bandenmaxima bei Oktasubstitution nur sehr gering beeinflussen[1]).

Es ist daraus zu schließen, daß der Bindungszustand des Kupferatoms in allen diesen Kupferverbindungen der gleiche ist.

Beim Vergleich der Absorptionskurven der Kupfersalze mit denen der zugrunde liegenden Porphyrine zeigt sich, daß die Bande II und Bande I der Absorptionskurven der Kupfersalze nahe oder mitunter direkt mit der Bande III und Bande II der Absorptionskurven der entsprechenden Porphyrine zusammenfallen. Da dies bei allen bis jetzt untersuchten Derivaten der Fall ist, scheint es sich hier nicht um Zufälligkeit zu handeln. Inwieweit jedoch eine Zuordnung erlaubt ist dergestalt, daß man das Kupfersalzspektrum als ein um zwei bzw. drei Banden ärmeres Absorptionsspektrum der zugrunde liegenden Porphyrine bei dem Bande II und III erhalten geblieben sind, auffassen und daraus Schlüsse ziehen darf, muß einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben[2]). Vor allem wird dabei noch die jeweilige Lage der Bande im Ultraviolett berücksichtigt werden müssen.

[1]) Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 342; **174** (1935) 81. [2]) Wie aus der Änderung des Absorptionsspektrums der Porphyrine bei vierfacher Substitution, je

Wie bei den Kupfersalzen, so ist auch bei den zugrunde liegenden Porphyrinen die Lage der Bandenmaxima bei Oktasubstitution nur wenig von sogenannten normalen Substituenten beeinflußt. Wird in ein derartiges Porphyrin eine Carbonylgruppe eingeführt, so verändert sich der Typ der Absorptionskurve, wie wir ja des öfteren gezeigt haben, aus dem „Ätiotyp" der Absorptionskurve entsteht ein „Rhodotyp". Wir haben nun das Kupfersalz eines solchen Porphyrins, welches eine Absorptionskurve mit „Rhodotyp" im metallfreien Zustand besitzt, untersucht, nämlich das Kupfersalz des Rhodoporphyrin-XXI-dimethylesters.

Die Absorptionskurve dieses Kupfersalzes besitzt wieder zwei Banden. Der Typ der Kurve ist *Cu*-Salztyp II. Es folgt daraus, daß sich hier im Porphin-kupfersystem durch Einführung einer Carbonylgruppe der Typ der Absorptionskurve gegenüber den anderen mit normalen Substituenten substituierten Porphyrin-kupfersalzen nicht ändert. Vergleicht man die Absorptionskurve dieses Kupfersalzes mit der z. B. des Koproporphyrin-II-tetramethylester-kupfersalzes (Fig. 9), so zeigt sich, daß starke Rotverschiebung der Bandenmaxima vorliegt, und zwar ist Bande I das Kupfersalzes des Rhodoporphyrin-XXI-dimethylesters gegenüber der des Koproporphyrin-II-tetramethylester-kupfersalzes um 18 mμ, die Bande II um 9 mμ nach Rot verschoben.

Während, wie erwähnt, die Frequenzabstände der beiden Bandenmaxima bei allen mit normalen Substituenten substituierten Porphyrin-kupfersalzen nahezu gleich sind, ändert sich nun der Frequenzabstand durch den Einfluß der Carbonylgruppe beim Rhodoporphyrin-XXI-dimethylester-kupfersalz beträchtlich. Er beträgt hier 1425 cm^{-1}.

Die molaren Extinktionskoeffizienten der beiden Banden der Absorptionskurve des Rhodoporphyrin-kupfersalzes haben sich gegen-

nachdem ob Kerne I und III oder Kerne I und II belastet sind, hervorgeht, könnte das Zustandekommen dieser Spektren teilweise durch Schwingungen der Kerne gegeneinander im Porphinsystem gedeutet werden, wobei die Verminderung der Bandenzahl im Spektrum der Kupfersalze der Porphyrine durch Festlegung der Kerne II und IV verursacht sein könnte, was wiederum mit der Zuordnung der Banden II und III, die ja durch Substitution an den Pyrroleninkernen besonders beeinflußt werden (Phyllotyp, Rhodotyp, Substitution an Kern I und III mit Alkylgruppen) zu einer Schwingung derselben übereinstimmen würde. Wir werden darüber in einer theoretischen Arbeit mehr berichten, wenn noch mehrere Metallsalze der Porphyrine gemessen sind.

über denen des Koproporphyrin-kupfersalzes interessanterweise sogar erniedrigt.

Betrachtet man die Absorptionskurve des Kupfersalzes mit der des Rhodoporphyrins, so zeigt sich, daß auch hier wieder die Bande II

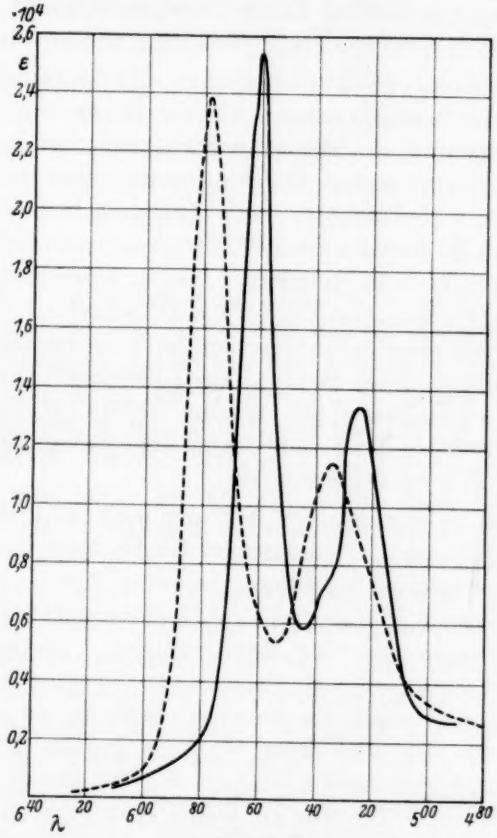


Fig. 9.

——— Koproporphyrin-II-tetramethylester-kupfersalz
- - - - Rhodoporphyrin-XXI-dimethylester-kupfersalz
} in Dioxan.

und I des Absorptionsspektrums des Kupfersalzes nahe der Bande III und II der Absorptionskurve des Porphyrins liegt und die Abweichung der Lagen voneinander teilweise ungefähr ähnliche Beträge besitzt, wie bei den anderen hier beschriebenen Kupfersalzen.

Vor einiger Zeit haben wir bereits über die Lichtabsorption eines Diimidoporphyrins berichtet, und zwar des β,δ-Diimido-koproporphyrins

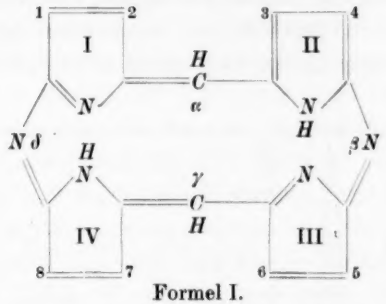
phyrin-II-tetramethylesters[1]). Wir haben festgestellt, daß die Lage der Bandenmaxima der Absorptionskurve desselben mit der der Bandenmaxima der Absorptionskurve des Koproporphyrin-II-tetramethylesters nahe zusammenfällt. Nur Bande III ist um einen größeren Betrag verschieden. Bande IV ist verkümmert. Die Fluorescenzspektren dieser beiden Porphyrine sind nahezu identisch[2]).

Es konnte daraus geschlossen werden, daß die Diimidoporphyrine ein Grundgerüst besitzen müssen wie die Porphyrine selbst[3]). Die Imidoporphyrine sind also allgemein Porphyrine, bei denen eine oder mehrere Methinbrücken des Porphinsystems durch tertiären Stickstoff ersetzt sind (Formel I)[4]). Der chemische Beweis dafür wurde neuerdings von H. Fischer und W. Metzger[5]) am Beispiel des β,δ-Diimido-ätioporphyrin-II geliefert. Dieses Diimidoporphyrin entsteht bei der Selbstkondensation des 4,4′-Dimethyl-3,3′-diäthyl-pyrromethan-5,5′-diäthylurethan-hydrochlorids. Rein formal müßte durch Selbstkondensation dieses Methans ein Diiminoporphyrin entstehen, an dessen β,δ-Diiminogruppen je eine $-COOC_2H_5$-Gruppe haftet. Diese wird jedoch bei der Kondensation abgesprengt und es entsteht das erwähnte Diimido-ätioporphyrin.

Aus dieser relativ leichten Bildung geht weiterhin die große Tendenz zur Bildung eines derartigen Ringsystems mit 16 Atomen, die sich in konjugierter Anordnung befinden, hervor. Die Stabilität des Ringes mit zwei Imido- und zwei Methinbrücken ist ähnlich der eines Porphinringes mit vier Methinbrücken. Interessant sind in dieser Hinsicht auch die von R. P. Linstead[6]) beschriebenen Phthalocyanine, welchen ebenfalls ein derartiges ähnliches 16atomiges Ringsystem zugrunde liegt und deren Spektren gewisse Ähnlichkeit mit denen der Porphyrine besitzen. Auch hier ist die Stabilität dieses Ringsystems und die Tendenz zu dessen Bildung groß. Von besonderem Interesse wird hier die Bestimmung der Verbrennungswärmen dieser Verbindungen sein im Vergleich mit denen der entsprechenden Porphyrine. Die Diimidoporphyrine haben gegenüber den ent-

[1]) Stern, A. und Wenderlein, H., Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 432; **176** (1936) 115. [2]) Stern, A. und Molvig, H., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 217. [3]) Durch die Festlegung der Struktur der Diimido-porphyrine müssen diese nun als Diimido- und nicht wie in früheren Arbeiten (Diimino)-Porphyrine bezeichnet werden. [4]) In Formel I ist das Grundgerüst für die β,δ-Diimidoporphyrine angegeben. [5]) Unveröffentlicht. [6]) Linstead, R. P., J. chem. Soc. **1934**, 1016; ebenda S. 1114.

sprechenden Porphyrinen sehr hohe Salzsäurezahlen, was für eine sehr starke Abnahme der Basizität dieser Körper spricht[1]).



Formel I.

Wir haben nun weiterhin die Absorption des β,δ-Diimido-ätioporphyrin II, welches von H. Fischer und W. Metzger[2]) synthetisiert wurde, bestimmt. Leider war die Messung in Dioxan zunächst nicht möglich, da dieses Diimidoporphyrin in diesem Lösungsmittel nicht genügend löslich ist. Wir haben deshalb die Messungen in Pyridin ausgeführt. Aus den Messungen der Lösungsmittelabhängigkeit der Lichtabsorption des Porphins (siehe oben) scheint hervorzugehen, daß dieselbe allgemein auch bei den oktasubstituierten Porphyrinen nicht sehr groß ist, wenn diese nicht besonders polare Gruppen als Substituenten enthalten. Dies geht weiterhin aus der geringen Veränderung der Fluorescenzspektren des Oktaäthylporphins in verschiedenen Lösungsmitteln hervor[3]). Man kann also zunächst beide Porphyrine hinsichtlich ihrer Absorptionskurven vergleichen, obwohl β,δ-Diimido-ätioporphyrin II in Pyridin und Ätioporphyrin II dagegen in Dioxan gemessen worden ist.

Die Absorptionskurve des β,δ-Diimido-ätioporphyrin II hat nun wieder ausgesprochenen Porphyrintyp und zwar ist die Verschiebung der Bandenmaxima derselben gegenüber den Bandenmaxima der Absorptionskurve des zugehörigen Porphyrins (Ätioporphyrin II)[4]) nur sehr gering, wenn man außerdem noch in Betracht zieht, daß ersteres in Pyridin, letzteres in Dioxan gemessen worden ist. In Fig. 10 sind die beiden Kurven gegenübergestellt. Auch hier ist die

[1]) Fischer, H., Haberland, H. und Müller, A., Liebigs Ann. Chem. **521** (1935) 122. [2]) Fischer, H. und Metzger, W., loc. cit. [3]) Stern, A. und Mladen-Deželić, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 347. [4]) Bezüglich der Absorption des Ätioporphyrin II siehe: Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 345.

Bande IV im Absorptionsspektrum des β,δ-Diimido-ätioporphyrins verkümmert, genau wie beim β,δ-Diimido-koproporphyrin-II-tetramethylester. Die kleine Bande Ia, welche im Absorptionsspektrum des Ätioporphyrin II (bei 595 mμ) vorhanden ist, fehlt beim β,δ-Diimido-ätioporphyrin II, im Gegensatz zum β,δ-Diimido-koproporphyrin-II-tetramethylester, bei dem diese erhalten geblieben ist. Möglicherweise ist das Fehlen der kleinen Bande Ia im Absorptionsspektrum des β,δ-Diimido-ätioporphyrin II auf die Verschiedenheit des Lösungsmittels (hier Pyridin) zurückzuführen, da wie wir allgemein feststellten, die Ausprägung dieser kleinen Bande Ia vom Lösungsmittel abhängig ist.

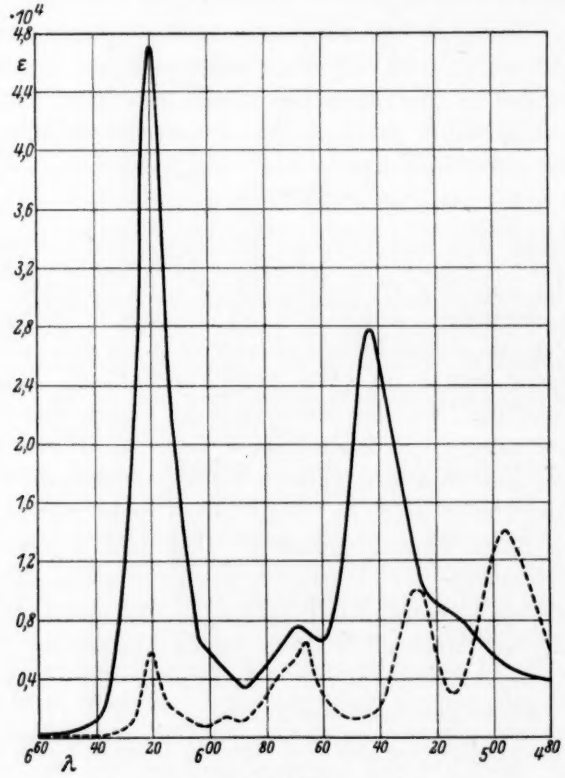


Fig. 10.

——— β,δ-Diimido-ätioporphyrin II (in Pyridin).
- - - - Ätioporphyrin II (in Dioxan).

Die Bande I des Absorptionsspektrums des β,δ-Diimido-ätioporphyrins II in Pyridin ist gegenüber der entsprechenden des Ätioporphyrin II in Dioxan um 1 mμ nach Blau, Bande II um 3 mμ und Bande III um 15 mμ nach Rot verschoben. Die Verschiebung der Bandenmaxima dieses Diimidoporphyrins gegenüber denen des Porphyrins ist hier sowohl der Richtung nach als auch hinsichtlich der Größe nahezu die gleiche wie bei β,δ-Diimido-koproporphyrin II gegenüber dem Koproporphyrin II. Es geht daraus des weiteren hervor, daß auch bei den Diimidoporphyrinen der Lösungsmitteleinfluß auf die Lichtabsorption nicht sehr groß sein kann[1]). Ganz außerordentlich haben sich auch hier wieder die molaren Extinktionskoeffizienten der Bande I und III gegenüber den entsprechenden der Absorptionsbanden des Ätioporphyrin II auf Grund des Einflusses der in Konjugation zum Porphinsystem stehenden $C=N$-Gruppe erhöht.

Die große Ähnlichkeit der Absorptionskurve des β,δ-Diimido-ätioporphyrin II mit der des Ätioporphyrin II ist wieder ein Beweis, daß diesen Diimidoporphyrinen Porphyrinstruktur zukommen muß.

Legt man diesen Körpern das zunächst noch nicht synthetisierte β,δ-Diimidoporphin (siehe Formel I) zugrunde und betrachtet die Absorptionsspektren hier ebenfalls vom Standpunkt der verschiedenen Substitution im Diimidoporphinsystem, wie wir dies ja ausführlich beim Porphinsystem ausgeführt haben, so zeigt sich beim Vergleich der Absorptionsspektren des β,δ-Diimido-ätioporphyrin II und des β,δ-Diimido-koproporphyrin-II-tetramethylesters (Fig. 11), daß die Absorptionsbandenmaxima dieser beiden Diimidoporphyrine praktisch an gleicher Stelle liegen. Nur Bande I und II des Diimidoätioporphyrin II sind je um 1 mμ nach Rot verschoben, während Banden III sich an gleicher Stelle befinden.

Es folgt daraus zunächst, daß bei Oktasubstitution im Diimidoporphinsystem der Einfluß der von uns als „normal" bezeichneten Gruppen[2]) auf die Lichtabsorption sehr gering ist und hier beim Diimido-porphinsystem die gleichen Verhältnisse bestehen wie beim Porphinsystem. Denn auch bei den normalen Porphyrinen liegen die Bandenmaxima der Absorptionskurven ungefähr

[1]) Mit der Bestimmung desselben bei diesen Derivaten sind wir beschäftigt.
[2]) Z. B.: CH_3, C_2H_5, $CH_2CH_2COOCH_3$, Bernsteinsäure-, Methylmalonsäuregruppen und andere.

an gleicher Stelle, sie werden nur bei Substitution mit längeren, nicht besonders chromophoren Gruppen, geringfügig nach Rot verschoben. Eine besondere Rotverschiebung der Bandenmaxima tritt erst ein,

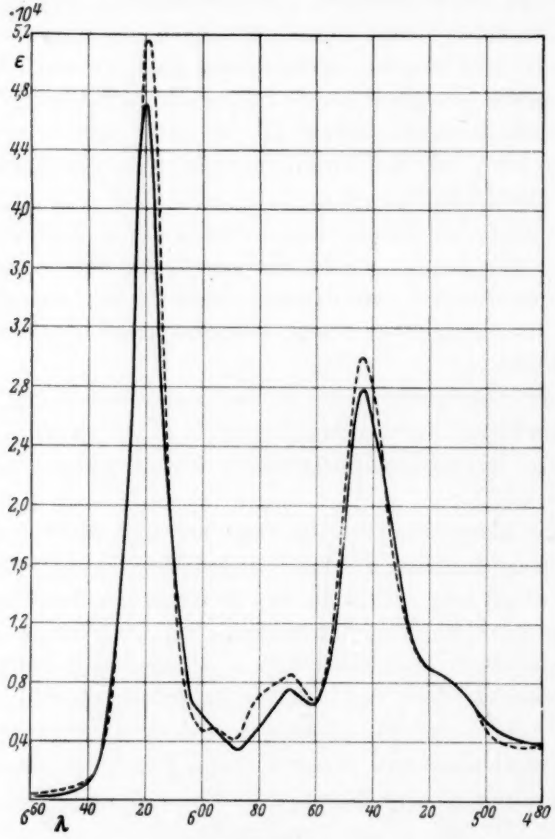


Fig. 11.

——— β, δ-Diimido-ätioporphyrin II (in Pyridin).
– – – – β, δ-Diimido-koproporphyrin-II-tetramethylester (in Dioxan).

wenn z. B. Vinyl- oder Carbonylgruppen ins Porphinsystem eingeführt werden[1]). In dieser Hinsicht werden die Diimidoporphyrine mit derartigen ungesättigten Gruppen von erhöhtem Interesse sein[2]).

[1]) Stern, A. und Wenderlein, H., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 343.
[2]) Allgemein hat sich durch die Synthese dieser Diimidoporphyrine von H. Fischer eine ganz neue Farbstoffklasse ergeben, welche von großer Bedeutung ist.

Die molaren Extinktionskoeffizienten der Banden I und III des β,δ-Diimido-ätioporphyrin II haben sich gegenüber denen des β,δ-Diimido-koproporphyrin-II-tetramethylesters etwas erniedrigt, so daß auf diese Weise beide Diimidoporphyrine mittels der spektrophotometrischen Bestimmung unterschieden werden können[1]).

Diese Befunde sind für die Konstitutionsermittelung weiterer β,δ-Diimidoporphyrine von Bedeutung, da man auch hier, wie bei den Porphyrinen selbst, auf Grund bestehender Regelmäßigkeiten hinsichtlich der Lage der Bandenmaxima der Absorptionsspektren und der Höhe der molaren Extinktionskoeffizienten bei verschiedenartigster Substitution auf die Konstitution derselben wird schließen können.

Von H. Fischer und W. Friedrich[2]) wurde ein Monoimido-ätioporphyrin synthetisiert, ein Ätioporphyrin also, bei dem eine Methinbrücke durch tertiären Stickstoff ersetzt ist, während bei den Diimidoporphyrinen zwei Methinbrücken, und zwar zunächst zwei gegenüberliegende, eine derartige Substituion erfahren haben.

Das Absorptionsspektrum dieses Monoimido-ätioporphyrins besitzt ausgesprochenen Porphyrintyp, und zwar vier Banden und die kleine Bande Ia, also genau die gleiche Anzahl von Banden wie das Ätioporphyrin. Während bei den Diimidoporphyrinen die Bande IV verkümmert ist, so daß deren Maximum nicht genügend genau bestimmt werden kann, ist hier beim Monoimidoporphyrin die Bande IV, wenn auch nieder, so doch sehr gut ausgeprägt.

Im Gegensatz zu den Diimidoporphyrinen, bei denen sich die Bandenmaxima, mit Ausnahme der Banden III, die bei diesen um etwa 14 mμ nach Rot verschoben sind, ungefähr an gleicher Stelle wie die der entsprechenden Porphyrine befinden, sind diese beim Monoimidoporphyrin stärker nach Blau bzw. nach Rot verschoben. Und zwar ist im Falle des hier beschriebenen Monoimido-ätioporphyrins Bande I um 11 mμ, Bande Ia um 7 mμ, Bande II um 6 mμ nach Blau und Bande III dhd IV um je 4 mμ nach Rot, gegenüber den entsprechenden Bandenmaxima des Absorptionsspektrums des Ätioporphyrins, verschoben.

[1]) Es ist hier jedoch zunächst noch zu berücksichtigen, daß die verglichenen Diimidoporphyrine in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen worden sind. Möglicherweise ist der Unterschied der molaren Extinktionskoeffizienten durch die Verschiedenheit des Lösungsmittels bedingt. [2]) Fischer, H. und Friedrich, W., Arbeit im Druck.

Die molaren Extinktionskoeffizienten der Bande I und der Bande III haben sich gegenüber den entsprechenden der Bandenmaxima I und III des Ätioporphyrins erhöht, wenn auch bei weitem nicht so stark, wie dies bei den Diimidoporphyrinen der Fall ist (Fig. 12).

Der molare Extinktionskoeffizient der Bande I der Diimidoporphyrine ist durchschnittlich ungefähr doppelt so hoch wie der der Bande I der Monoimidoporphyrine, während der der Banden III der beiden Imidoporphyrine ungefähr gleich hoch ist.

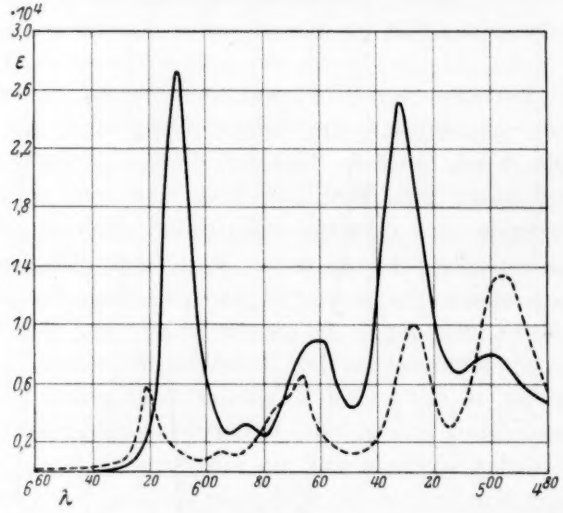


Fig. 12.

——— Monoimido-ätioporphyrin (in Dioxan). - - - - Ätioporphyrin II (in Dioxan).

Es geht daraus ebenfalls hervor, daß tatsächlich die $C=N$-Gruppe die die Erhöhung des molaren Extinktionskoeffizienten bewirkende chromophore Gruppe ist. Weiterhin ist der Einfluß einer $C=N$-Gruppe in diesen Porphinsystemen hinsichtlich der Verschiebung der Bandenmaxima größer als der von zwei, welche sich in β- und δ-Stellung gegenüberstehen. Für die Feinstruktur dieser Imidoporphyrine wird dieser Befund von Bedeutung sein. Im Rahmen unserer Betrachtungsweise müßten die Absorptionsspektren solcher Diimidoporphyrine, welche die zwei Imidogruppen in β,δ-Stellung besitzen, von denen, die diese z. B. in α,β-Stellung, also nicht gegenüberliegend, sondern an ein und demselben Kern des Porphinsystems

haben (siehe Formel I), deutlich verschieden sein. Und zwar in ähnlicher Richtung verschieden wie die Mono- bzw. Diimidoporphyrine, während Tetraimidoporphyrine wieder ähnliche Lage der Bandenmaxima besitzen müßten, wie die zugrunde liegenden Porphyrine.

Diese Tatsachen erhärten unsere Anschauungen bezüglich der Beziehung der Absorptionsspektren zur Konstitution der Chlorine und Phorbide, kurz der des Dihydroporphinsystems. Auch dort bewirkt vor allem die durch die „Hydrierung" der Doppelbindung in 5- und 6-Stellung nun sich chromophor auswirkende in Konjugation stehende $C=N$-Gruppe die Erhöhung der Bande I. Durch die Aufhebung der Pyrroleninstruktur des Kerns III wird natürlich das Spektrum weiter gelockert, zum „Chlorintyp"[1]).

In dieser Hinsicht ist weiter von Interesse, daß die molaren Extinktionskoeffizienten der Banden I der Chlorine, Phorbide und Purpurine der Größenordnung nach ähnliche Werte besitzen wie die der Banden I der Imidoporphyrine.

Das Fluorescenzspektrum des β,δ-Diimido-koproporphyrin-II-tetramethylesters ist nahezu mit dem des Koproporphyrin-II-tetramethylesters[2]) identisch. Beide haben „Typ DHÉRÉ I" und gleiche Intensitätsverteilung. Auch diese Übereinstimmung der Fluorescenzspektren ist ein Beweis dafür, daß den Diimidoporphyrinen Porphyrinstruktur zukommt.

Wir haben nun weiterhin das Fluorescenzspektrum des β,δ-Diimido-ätioporphyrin II bestimmt. Auch dieses besitzt wie das des β,δ-Diimido-koproporphyrin-II-tetramethylesters fünf Banden und „Typ DHÉRÉ I". Aus Gründen der Löslichkeit haben wir das Fluorescenzspektrum des β,δ-Diimido-ätioporphyrin II jedoch in Pyridin aufgenommen, nicht in Dioxan, wie die anderen bis jetzt untersuchten Imidoporphyrine.

Daher mag es kommen, daß hier beim Vergleich des Fluorescenzspektrums des β,δ-Diimido-ätioporphyrin II mit dem des zugehörigen Ätioporphyrin II sich keine so gute Übereinstimmung der Fluorescenzbandenlage dieser beiden Porphyrine ergibt, wie beim Vergleich des Fluorescenzspektrums des β,δ-Diimido-koproporphyrin-II-tetramethylesters mit dem des Koproporphyrin-II-tetramethylesters, denn möglicherweise ist hier bei den Diimidoporphyrinen die Lösungs-

[1]) STERN, A. und WENDERLEIN, H., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 116.
[2]) STERN, A. und MOLVIG, H., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 217.

mittelabhängigkeit der Fluorescenz größer als bei den Porphyrinen, bei denen wir im Falle des Oktaäthylporphins nur eine geringe Abhängigkeit feststellten[1]).

Beide Spektren haben fünf Banden und den gleichen Typ, so daß trotz der weniger guten Übereinstimmung der Bandenlagen auch hier aus der Gleichheit des Typs geschlossen werden kann, daß dieses Diimidoporphyrin wie alle anderen, Porphyrinstruktur besitzen muß.

Die Bandenmaxima des Fluorescenzspektrums des β,δ-Diimido-ätioporphyrin II in Pyridin sind gegenüber denen des Ätioporphyrin II in Dioxan nach Rot verschoben und zwar Vorbande I um 16 mμ, Bande II um 8·5 mμ, Bande III um 1·5 mμ, Bande IV um 7·5 mμ und Bande V um 3 mμ.

Die Fluorescenzbandenmaxima der mit normalen Gruppen substituierten Porphyrine sind hinsichtlich ihrer Lage nahezu gleich, in Analogie zu den Absorptionsspektren. Verschiedenartigste Substitution im Porphinsystem mit „normalen" Gruppen hat keinen großen Einfluß auf die Fluorescenzspektren[2]).

Bei den Diimidoporphyrinen haben wir dasselbe für die Absorptionsspektren bereits festgestellt. Der Vergleich der Fluorescenzspektren der zwei beschriebenen Diimidoporphyrine zeigt jedoch eine größere Abweichung bezüglich dieser Regel, die sicher darauf zurückzuführen ist, daß in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen werden mußte, wodurch andererseits gleichzeitig gezeigt ist, daß bei den Diimidoporphyrinen der Einfluß der Lösungsmittels auf die Fluorescenz bedeutend größer ist als bei den Porphyrinen. Wir werden darüber noch berichten.

Wie β,δ-Diimido-koproporphyrin-II-tetramethylester[3]) zeigt auch β,δ-Diimido-ätioporphyrin II in wässeriger Salzsäure keine Fluorescenz mehr, was weiterhin unsere Anschauungen bezüglich der Verursachung der Fluorescenz der Porphyrine stützt[4]).

Das Fluorescenzspektrum des Monoimido-ätioporphyrin II besitzt im ganzen sechs Banden und hat wieder „Typ Dhéré I", genau wie das des Ätioporphyrin II.

Während die Fluorescenzspektren der Diimidoporphyrine mit denen der entsprechenden Porphyrine nahe zusammenfallen, ist hier

[1]) Versuche, die Fluorescenz dieses β,δ-Diimido-ätioporphyrin II bei geringerer Konzentration wie 1 : 50000 in Dioxan bestimmen zu können, sind im Gange. [2]) Stern, A. und Molvig, H., Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) 49. [3]) loc. cit., S. 217. [4]) loc. cit., S. 219.

beim Monoimidoporphyrin eine größere Abweichung festzustellen, ähnlich wie bei den Absorptionsspektren derselben.

Die Fluorescenzbandenmaxima des Monoimido-ätioporphyrins sind gegenüber denen des Ätioporphyrins (beide in Dioxan gemessen) nach Blau verschoben und zwar Bande I um 8 mμ, Bande II um 5 mμ, Bande III um 7 mμ, Bande IV um 13 mμ, Bande V um 11 mμ und Bande VI um 9 mμ.

Betrachtet man das Fluorescenzspektrum des Monoimido-ätioporphyrins mit seinem Absorptionsspektrum, so zeigt sich, daß die Hauptbande II des Fluorescenzspektrums nahe an gleicher Stelle der Rotbande des Absorptionsspektrums liegt (Abweichung 7 mμ) und die Vorbande I nahe an gleicher Stelle der kleinen Absorptionsbande Ia (Abweichung 2 mμ).

Wir haben festgestellt, daß das angenäherte Zusammenfallen dieser Fluorescenz- und Absorptionsbanden besonders charakteristisch für die Beziehung der Fluorescenzspektren und Absorptionsspektren der Porphyrine ist und daß diese Beziehung auch für die Diimidoporphyrine gültig ist[1]).

Sie gilt nun weiterhin, wie hier gezeigt, auch für die Monoimidoporphyrine und dies stellt einen weiteren sehr treffenden Beweis dafür dar, daß wie die Diimidoporphyrine, auch die Monoimidoporphyrine Porphyrinstruktur besitzen müssen.

Wie bereits erwähnt, zeigen die Diimidoporphyrine in wässeriger Salzsäure keine Fluorescenz[2]). Die Monoimidoporphyrine fluorescieren nun noch in Salzsäure, jedoch ist das Spektrum wesentlich von dem der entsprechenden salzsauren Porphyrine verschieden, was auf Grund unserer Anschauungen auch der Fall sein muß[3]).

Das Fluorescenzspektrum des Monoimido-ätioporphyrins besitzt in Salzsäure eine sehr gut ausgeprägte Bande bei 626·5 mμ und eine sehr schwache bei etwa 6 mμ, also im ganzen zwei Banden. Interessanterweise entspricht dieses annähernd dem Typ des Fluorescenzspektrums des Porphins in wässeriger Salzsäure, welchen wir als „Typ DHÉRÉ III" bezeichnen[4]) und der gegenüber dem Typ der normalen Porphyrine in Salzsäure (Typ DHÉRÉ II") herausfällt.

Es sei besonders hervorgehoben, daß die Bande des Fluorescenzspektrums bei 626·5 mμ in wässeriger Salzsäure ungefähr an gleicher

[1]) STERN, A. und MOLVIG, H., Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) 43; **176** (1936) 217. [2]) loc. cit., S. 217. [3]) loc. cit., S. 222. [4]) STERN, A. und MLADENDEŽELIĆ, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 347.

Stelle liegt wie die Hauptbande des Fluorescenzspektrums im neutralen Medium (Dioxan) bei 617 mμ.

Die Diimidoporphyrine, sowie die Monoimidoporphyrine zeichnen sich auch durch besonders schöne Fluorescenz in festem Zustand aus, worüber wir demnächst berichten werden.

Wie die Porphyrine, so bilden auch die Diimido- und Monoimidoporphyrine Metallsalze, welche sich jedoch durch ganz besondere Stabilität auszeichnen und darin denselben der Metallsalze der Phthalocyanine nahe kommen. Von H. Fischer, H. Haberland und A. Müller[1]) wurde das Kupfersalz des β,δ-Diimido-koproporphyrin-II-tetramethylesters dargestellt, welches sich z. B. in konzentrierter Schwefelsäure auflöst und daraus durch Verdünnen mit Wasser wieder vollständig ohne Zersetzung zurückgewonnen werden kann.

Die Absorption dieses Kupfersalzes war von besonderem Interesse. Das Absorptionsspektrum in Dioxan besitzt im ganzen drei Banden[2]), wovon eine sich durch ganz extrem hohen molaren Extinktionskoeffizient auszeichnet ($8{\cdot}031 \cdot 10^4$), während die beiden anderen nur sehr schwach ausgeprägt sind. Das Maximum der Hauptbande liegt bei 579 mμ. Sie ist, wenn man ihre Lage mit der Rotbande des Absorptionsspektrums des Kupfersalzes des Koproporphyrin-II-tetramethylesters vergleicht, um 39 mμ nach Rot verschoben und der molare Extinktionskoeffizient hat sich um $5{\cdot}496 \cdot 10^4$ erhöht (Fig. 13).

Vergleicht man nun die Absorptionskurve des β,δ-Diimido-koproporphyrin-II-tetramethylester-kupfersalzes mit der des β,δ-Diimido-koproporphyrin-II-tetramethylesters (Fig. 13), so zeigt sich, daß, wenn man einmal rein formal die Banden zuordnet, die Bande I des Kupfersalzes sich um 40 mμ nach Blau verlagert und der molare Extinktionskoeffizient sich um $2{\cdot}878 \cdot 10^4$ gegenüber dem der Bande I des Diimidoporphyrins erhöht hat. Die durch Ausbuchtung des einen Randes der hohen Bande des Kupfersalzes angedeutete Bande bei 567 mμ befindet sich an gleicher Stelle wie die Bande II (bei 567 mμ) des Diimidoporphyrins, während Bande II des Kupfersalzes um 6 mμ und Bande III desselben um 24 mμ gegenüber der Bande III und Bande IV des Diimidoporphyrins nach Rot verschoben ist.

---

[1]) Fischer, H., Haberland, H. und Müller, A., Liebigs Ann. Chem. 521 (1935) 122. [2]) Die hohe Bande bei 579 mμ zeigt an der rechten Seite bei 567 mμ eine Ausbuchtung (siehe Fig. 14) die als unscharfe Bande bezeichnet werden kann und welche sich bei tiefer Temperatur auflösen lassen wird.

Es ergibt sich hieraus zunächst, daß sich beim Eintritt des Kupferatoms in das Molekül des Diimido-koproporphyrins die Anzahl der Banden des Absorptionsspektrums nicht ändert[1]),

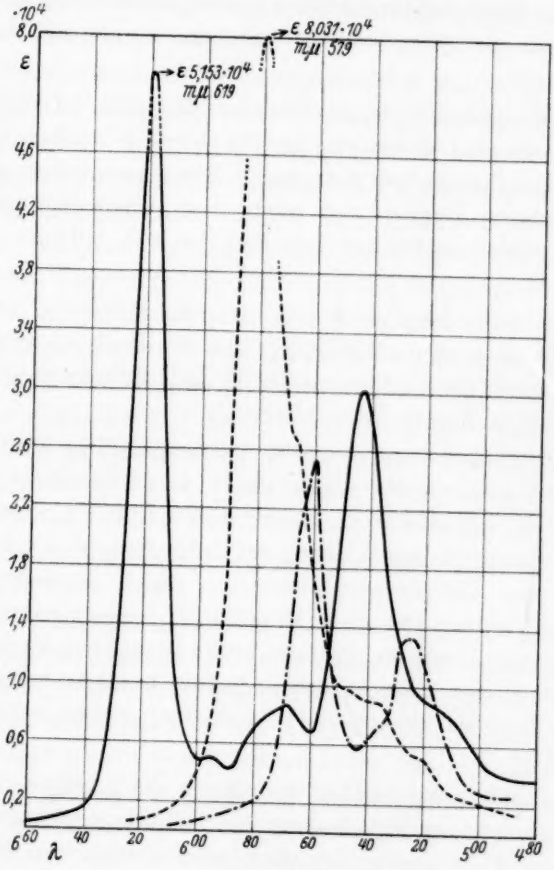


Fig. 13.

——— β, δ-Diimido-koproporphyrin-II-tetramethylester.
– – – – β, δ-Diimido-koproporphyrin-II-tetramethylester-kupfersalz.
– · – · – Koproporphyrin-II-tetramethylester-kupfersalz.

wenn auch dieselben teilweise nicht mehr sehr gut ausgeprägt sind und daß sich die Rotbande sehr stark erhöht. Die anderen Banden werden stark erniedrigt.

[1]) Das Wegfallen der kleinen Absorptionsbande Ia hat nichts zu bedeuten.

Die Veränderung des Absorptionsspektrums bei Eintritt von Metallatom (hier Kupfer) in das Molekül des Diimidoporphyrins zeigt nun eine gewisse Ähnlichkeit mit der Veränderung des Absorptionsspektrums des Methylphäophorbid *a*, hervorgerufen durch den Eintritt eines Metallatoms (Magnesium), die wir eingehend beschrieben haben[1]).

Aus unseren Messungen geht hervor, daß auch hier die Anzahl der Banden gleich bleibt, die Rotbande außerordentlich erhöht und außerdem um 6 mμ nach Blau verschoben wird, während die anderen Banden sich nach Rot verschoben haben. Der molare Extinktionskoeffizient derselben hat sich teilweise sehr stark erniedrigt[2]).

Es zeigt sich hier also, sowohl was die Richtung der Bandenverschiebung als auch die Erhöhung bzw. die Erniedrigung derselben betrifft, zwischen diesen Systemen[3]) bei der Einführung eines Metallatoms in groben Zügen Ähnlichkeit[4]).

Wir haben angenommen, daß die große Erhöhung der Rotbande I bei Einführung eines Magnesiumatoms ins Dihydroporphinsystem (bei Methylphäophorbid *a* zu Methylchlorophyllid *a*) durch die Erhöhung der chromophoren Wirkung der $C=N$-Gruppe des „hydrierten" Kerns III des Dihydroporphinsystems durch irgendwie geartete Nebenvalenzwirkung mit dem Metallatom hervorgerufen wird und daß dadurch die Annahme, daß die Veränderung des Spektrums vom Porphinsystem zum Dihydroporphinsystem besonders durch diese in besonderer Konjugation stehende $C=N$-Gruppe verursacht wird, gestützt wird.

Diese Anschauung erfährt nun durch die gezeigte Analogie bei der Einführung eines Metallatoms ins Diimidoporphinsystem einerseits und ins Dihydroporphinsystem andererseits eine weitere sehr beweiskräftige experimentelle Grundlage.

Für die weitere Untersuchung der Art der Bindung des Metallatoms in den Chlorophyllderivaten bzw. in den Porphyrinen werden diese Befunde von besonderer Bedeutung sein. Des weiteren die

---

[1]) Stern, A. und Wenderlein, H., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 111. [2]) loc. cit., Fig. 15, S. 112. [3]) Diimidoporphinsystem und Dihydroporphinsystem, in welchen solche $C=N$-Gruppen bzw. eine $C=N$-Gruppe enthalten sind, wenn auch in verschiedener Gesamtbindung. [4]) Daß eine größere Ähnlichkeit nicht bestehen kann, ist wegen der doch großen Verschiedenheit dieser Systeme verständlich.

Bestimmung der Lichtabsorption der Magnesiumsalze der Diimidoporphyrine sowie die der Metallverbindungen der Monoimidoporphyrine.

Zu erwähnen ist noch, daß auch die Kupfersalze der Diimidoporphyrine nicht fluorescieren.

Zum Schlusse sei noch die Lichtabsorption des bereits erwähnten 4,4′-Dimethyl-3,3′-diäthyl-pyrromethen-5,5′-diäthylurethans, welches H. FISCHER und W. METZGER[1]) synthetisierten, beschrieben.

Die Pyrromethene haben (ähnlich den Pyrrolsystemen mit drei bzw. vier Kernen, die durch Methin- und Methanbrücken in offener Kette verbunden sind)[2]) im allgemeinen nur eine relativ breite Bande im Blau, deren Lage mitunter stark von den Substituenten abhängt. Auch solche Pyrromethene, welche Substituenten mit größerem chromophorem Einfluß enthalten (z. B. Benzoylgruppen, Bromvinylgruppen) zeigen nur die eine Bande im Blau.

Das 4,4′-Dimethyl-3,3′-diäthyl-pyrromethen-5,5′-diäthylurethan besitzt nun, wie H. FISCHER und W. METZGER[3]) feststellten, im Rot eine sehr schön ausgeprägte Bande, die erst bei größerer Konzentration des Farbstoffes zum Vorschein kommt und die von genannten Autoren auf eine tautomere Form derselben zurückgeführt wird (Formel IIa und b).

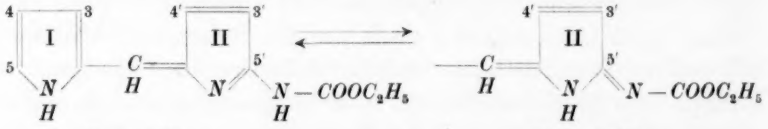
Betrachtet man die Konstitution dieses Körpers (Formel IIa), so ist die Ursache dieser Bande im Rot zunächst nicht verständlich, denn das zugrunde liegende Pyrromethengerüst ist das gleiche, wie es allen anderen Pyrromethenen eigen ist, auch solchen, die selbst bei Anwesenheit chromophorer Substituenten keine Bande in diesem Gebiet zeigen und bei denen nur die Bande im Blau weiter nach längeren Wellen verschoben ist. Die Äthylurethangruppe, die sich im beschriebenen Pyrromethen befindet, besitzt überhaupt keine chromophoren Eigenschaften.

Die Bande dieses Methens im Rot liegt nun in Dioxan bei 622 mμ, also an ähnlicher Stelle wie die Rotbanden der β,δ-Diimidoporphyrine (β,δ-Diimido-koproporphyrin 619 mμ, β,δ-Diimido-

[1]) FISCHER, H. und METZGER, W., unveröffentlicht. [2]) Mit der Messung der Lichtabsorption dieser Körper im Sichtbaren und Ultraviolett sind wir mit Herrn JAEGER beschäftigt. Die Bande im Blau steht sicherlich in Beziehung zur Blaubande der Porphyrine, worauf wir schon hingewiesen haben (Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 220. [3]) FISCHER, H. und METZGER, W., unveröffentlicht.

ätioporphyrin 620 mμ) und die der normalen Porphyrine (621 mμ bis 624 mμ)[1]).

Der Wasserstoff der Äthylurethangruppe ist nun sehr labil. Schon in der Kälte kann dieser z. B. benzoyliert werden. Um also die beschriebene Rotbande erklären zu können, muß angenommen werden, daß das labile Wasserstoffatom sich umlagern kann unter Bildung einer Form, welche eine spezifische chromophore Gruppe besitzt. Dies ist nur möglich, wenn das Wasserstoffatom an den Stickstoff des Pyrroleninkernes II wandert (Formel IIb)[2]). Beide Formen befinden sich sicher im Gleichgewicht.



Formel IIa. Formel IIb.

Diese tautomere Form (IIb) enthält nun eine $C=N$-Gruppe in besonderer Konjugation zum Pyrromethensystem, durch die die Rotbande ohne weiteres erklärt werden kann.

Dadurch ist aber wieder gezeigt, daß eine derartige $C=N$-Gruppe in direkter Konjugation einen ganz besonderen chromophoren Einfluß auszuüben vermag. Unsere Anschauungen über die Beziehung der Lichtabsorption zur Konstitution der Chlorophylle erhält dadurch eine weitere experimentelle Stütze. Ebenso die über die Beziehung derselben zur Konstitution der Porphyrine. Denn die Rotbande des beschriebenen Pyrromethens liegt auch an ähnlicher Stelle wie die der Rotbanden der Porphyrine und es ergibt sich daraus, daß ein derartiges „chinoides System" einen so chromophoren Einfluß besitzen kann, die Richtigkeit unserer Erklärung der Verursachung des „Rhodotyp"[3]) und weiterhin der der Bandenstruktur durch das „gekreuzt konjugierte System der Pyrroleninkerne"[4]), die sich danach in gegenüberliegender Stellung befinden müssen. Dabei ist das Wesentliche das Auftreten der „gekreuzt

[1]) Stern, A. und Wenderlein, H., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 347, Tabelle 1, Nr. 1 bis 8. [2]) Aus Gründen der Platzersparnis ist hier nurmehr Kern II angegeben. Bei beiden Formelbildern wurden die Substituenten nicht mit eingezeichnet, deren Stellung nur durch Angabe der Nummern gekennzeichnet. [3]) Stern, A. und Wenderlein, H., Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 429. [4]) loc. cit., S. 428.

konjugierten Struktur", der Unterschied zwischen $C=C$- und $C=N$-Gruppe drückt sich zunächst nur quantitativ aus durch die besondere Erhöhung der Bande I bei Anwesenheit von zwei $C=N$-Gruppen in β,δ-Stellung.

Bei Anwesenheit nur einer $C=N$-Gruppe im Porphinsystem besitzt diese jedoch auch einen größeren Einfluß auf die Bandenlage. Zu bemerken ist hier weiter, daß wie wir zeigten[1]), auch die $C=N$-Gruppe der Oximgruppe als Substituent (also nicht in unmittelbarer Konjugation) schon meistens eine Erhöhung der Bande I bewirkt, wenn auch nicht bei weitem so stark, wie bei der Lage derselben in direkter Konjugation.

Mit der weiteren Untersuchung dieses Methens in verschiedenen Lösungsmitteln usw. sind wir beschäftigt.

Der Justus-Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichtes sind wir für ein dem einen von uns (H. W.) gewährtes Stipendium zu größtem Danke verpflichtet.

[1]) Z. physik. Chem. (A) (1936) 83ff.

München, Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bücherschau.

Bräuer, A. und Reitstötter, J., Elektrische Öfen in „Fortschritte des Chemischen Apparatewesens". Herausgegeben von A. Bräuer und J. Reitstötter; bearbeitet von H. Alterthum u. a. in 6 Lieferungen 1934 bis 1936. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. XII, 236, 656, 47 S. mit 379 Abb. Geh. 168.—, Geb. 172.— RM.

Das vorliegende groß angelegte Werk dient dem Ziele, auf dem Gebiet des chemischen Apparatewesens eine vollständige Sammlung und kritische Würdigung der einschlägigen Patente herauszugeben, die den Ideeninhalt der Patentschriften treu und im Zusammenhang wiedergeben soll. Im Vorwort zur ersten Lieferung sprechen die Herausgeber die berechtigte Überzeugung aus, daß beim Ausbau der chemischen Technik ein tieferes Verständnis zwischen dem im Betrieb tätigen Ingenieur, dem Chemiker und dem Physiker vor allem durch eine solche eingehende Bearbeitung des Gedankengutes der Patentschriften angebahnt werde. Das Werk soll demnach in gleicher Weise für den Techniker im Apparatebau wie auch für den Chemiker als Nachschlage- und Quellenwerk dienen; daher sind die Patentschriften sowohl nach chemischen als auch nach maschinentechnischen Leitsätzen besprochen und übersichtlich zusammengefaßt.

Der vorliegende Band über die elektrischen Öfen enthält vom Jahre des in Krafttretens des deutschen Patentgesetzes (1877) an bis zum 31. Dezember 1931 alle deutschen Patentschriften, welche elektrische Öfen zu chemisch-technischen Zwecken behandeln, ferner die Angabe der Nummern der einschlägigen englischen und amerikanischen Patentschriften auf dem gleichen Gebiet. Größte Vollständigkeit wurde angestrebt; auch nach Verwendungszweck und elektrischen Merkmalen sind die Schriften eingehend diskutiert.

In der Einleitung wird eine vortreffliche allgemeine Darstellung der technischen und wirtschaftlichen Bedeutung des elektrischen Ofens (von M. Pirani) gegeben, welche die besonderen Vorzüge der elektrischen Heizung auf dem chemisch-technologischen Gebiet eindrucksvoll voranstellt. Zusammenfassend werden alsdann die elektrischen Merkmale der Öfen behandelt, geordnet nach Lichtbogenöfen, Widerstandsöfen, Induktionsöfen, Kathodenstrahl- und Glimmentladungsöfen. Nach jedem speziellen Abschnitt sind die einschlägigen Patentschriften in Übersichtstabellen zusammengestellt. Wesentlich ist in diesen, daß hinter der Nummer und dem Namen des Anmelders der Patentschriften nicht die Überschrift des betreffenden Patentes abgedruckt ist, sondern an dieser Stelle schon eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes der Schrift gebracht wird. Beim Studium der Patentliteratur wird jeder Benutzer des Werkes diese Maßnahme als besonders zweckmäßig finden.

Nach den elektrischen Merkmalen werden die bautechnisch-mechanischen Einzelheiten übersichtlich behandelt. Das Hauptinteresse des Chemikers wird sich aber wohl auf den dritten Abschnitt konzentrieren, in welchem die Verwendungszwecke der elektrischen Öfen eingehend erörtert worden sind. Hier werden die metallurgischen Verfahren, die Schmelzflußelektrolyse, die Gewinnung von Car-

biden, keramischen Stoffen und dergleichen in allen Einzelheiten behandelt. Ein besonderer Abschnitt betrifft die elektrischen Laboratoriumsöfen — leider notwendigerweise sehr kurz —. Die chemisch-technische Durchführung von Reaktionen in kondensierten Systemen, in gasförmigen Medien und heterogenen Systemen wird einzeln angegeben, zuletzt die Verfahren für die Metallbearbeitung.

Der überaus reiche Inhalt des vorliegenden Werkes verdient größte Anerkennung, vor allem die gewissenhafte und übersichtliche Behandlung des riesigen Stoffes. Das Buch wird bestimmt in der Hand des Chemikers im Betrieb und im Forschungslaboratorium vortreffliche Dienste tun.

Besonders begrüßt der Rezensent auch die freie kritische Stellungnahme der Verfasser der einzelnen Abschnitte gegenüber dem Gedankeninhalt der Patentschriften, so daß der Benutzer das Werk als einen zuverlässigen Berater in allen Einzelheiten verwenden kann. In dieser Beziehung ist außerordentlich kennzeichnend z. B. eine Betrachtung über die Rolle des elektrischen Ofens in der Technologie des Glases. Schon das erste deutsche Reichspatent, welches überhaupt auf dem Gebiete der elektrischen Beheizung angemeldet worden ist, gibt im Jahre 1881 im Prinzip die Möglichkeit der elektrischen Glasfabrikation an. Den Gründen nachzugehen, warum auch bis heute noch nicht eine brauchbare technische Lösung des Problems gefunden ist, erscheint äußerst lehrreich. Es zeigt sich z. B., daß die physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Läuterung der Glasschmelze den Erfindern seinerzeit nicht genügend bekannt waren, so daß der von ihnen eingeschlagene Weg der elektrischen Beheizung sachlich völlig verkehrt war. Es ist verdienstvoll, daß auf solche und ähnliche Verhältnisse im Text in aller Ausführlichkeit kritisch hingewiesen wird. *W. Eitel.*

Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik, herausgegeben von A. Eucken und K. L. Wolf. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1936. Bd. 9, W. Hanle, Anregung der Spektren — G. Scheibe und W. Frömel, Molekülspektren von Lösungen und Flüssigkeiten. Abschn. III und IV, 184 S. + 16 S. Inhaltsverzeichnis. Brosch. 18.— RM.

Der 1. Teil „Anregung der Spektren" ist von W. Hanle bearbeitet, der selbst sehr viel zur experimentellen Klärung des Gebietes beigetragen hat und als einer der besten Kenner bekannt ist. Auf 140 Seiten ist in klarer und übersichtlicher Darstellung der ungeheure Stoff mit all seinen Einzelfragen wie z. B. die Polarisation des ausgesandten Lichtes, behandelt. Man gewinnt den Eindruck, daß beim Leuchten der Gase experimentell kaum noch offene Fragen bestehen, sehr im Gegensatz zur Theorie, die uns noch die Erklärung der Grunderscheinungen vielfach schuldig ist. Recht dunkel sind die Verhältnisse beim Leuchten kondensierter Stoffe, bei denen man meist noch nicht einmal über den Träger einig ist. Für den Chemiker ist die ausführliche Darstellung der quantitativen Spektralanalyse von besonderer Bedeutung.

Nicht minder wertvoll ist der 2. Teil, in welchem G. Scheibe und W. Frömel die Molekülspektren von Lösungen und Flüssigkeiten behandeln. Nach einer ausführlichen Beschreibung der experimentellen Absorptionsspektroskopie werden die Ergebnisse, insbesondere über organische Verbindungen, besprochen. Der Physiker erfährt hier vieles z. B. über Chromophore, was er sonst mühsam aus einer umfang-

reichen und ihm schwer zugänglichen Literatur zusammensuchen muß. Schade, daß die Absorption anorganischer Ionen und Komplexe nicht mit derselben Liebe behandelt ist.

So stellt auch dieser Teilband des Jahrbuchs der chemischen Physik eine wertvolle Bereicherung unseres Schrifttums dar, dessen Besitz einem viel Zeit und Arbeit sparen kann. *Joos.*

Sponer, H., Molekülspektren und ihre Anwendung auf chemische Probleme. II. (Text.) (Struktur der Materie, Bd. 16.) Berlin: Julius Springer 1936. Brosch. 36.— RM., geb. 37.80 RM.

Der zweite Teil dieses Werkes ist gewissermassen ein Kommentar zu dem Tabellenwerk des ersten Bandes. Zunächst bringt die Verfasserin eine kurze Einführung in die Atomtheorie und die Quantenmechanik. Ausführlich werden dann die eigentlichen Molekülspektren besprochen. Dieser Abschnitt ist geeignet, den Chemiker, an den sich das Buch vornehmlich wendet, in die Haupteigenschaften der Molekülspektren einzuführen. Manche schwierige und verwickelte Fragen, die nur für den Spektroskopiker unerlässlich sind, sind kurz behandelt oder ganz ausgeschieden. Einen besonderen Hinweis verdient der Abschnitt über mehratomige Moleküle.

Das Hauptgewicht legt die Verfasserin auf die Anwendung der Molekülspektren in der Chemie. Die Abschnitte über die spektroskopische Bestimmung der Molekülkonstanten, über die chemische Bindung und Wertigkeit und über photochemische Prozesse werden von den modernen Physikochemikern begrüsst werden und ihnen eine wertvolle Hilfe sein.

Am Schluss findet man einen Nachtrag zu den Tabellen des Bandes I.

Das Buch kann Physikern und Physikochemikern sehr warm empfohlen werden. Leider ist denjenigen, die mit der Materie nicht sehr vertraut sind, anzuraten, das ganze Buch zu lesen, da die Verfasserin sowohl am Sachregister, wie auch an Seitenhinweisen etwas sparsam war. Der Referent wagt nicht zu entscheiden, ob dies als erzieherische Massnahme gedacht ist. *Weizel.*

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstrasse 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Willi Knof, Mühlhausen i. Th. — Anzeigenpreis laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstrasse 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. II. Vj. 36. 1200.